

Universidade Federal de Uberlândia

Ítalo Silva Félix

Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de mercúrio em peixe baseado na extração empregando banho ultrassônico, geração de vapor frio e análise espectrofotométrica do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$

Uberlândia - MG

2022

Ítalo Silva Félix

Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de mercúrio em peixe baseado na extração empregando banho ultrassônico, geração de vapor frio e análise espectrofotométrica do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção de créditos na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056)

Professor Orientador: Dr. Sidnei Gonçalves da Silva

Uberlândia – MG

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me deram a oportunidade de estar realizando esse trabalho. Primeiramente a Deus e aos meus pais, Maurílio e Carolina, por terem me dado tudo que precisei para chegar até aqui. Obrigado por me incentivarem e apoiarem em todas as minhas escolhas. E por terem me ensinado o caminho certo para seguir minha vida.

Ao meu irmão, Thales, por estar sempre comigo, pelas conversas, troca de ideias e por ajudar a moldar quem sou hoje.

A minha Tia Virginia que cuidou de mim desde criança e continuou cuidando mesmo de longe. Agradecer também a toda minha família por todo apoio, em especial ao meu Tio Toninho por me oferecer a primeira oportunidade profissional e sempre me dar ótimos conselhos, a minha madrinha Marlene por sempre me acolher e torcer por mim mesmo longe e aos meus Tios Candido e Marilene por serem um grande exemplo vida para mim.

A minha companheira de vida que encontrei durante meu período de graduação Monalysa Carolina, que está comigo sempre me apoiando e que foi essencial para que eu chegasse até aqui. E a toda sua família que se tornaram minha família em Uberlândia.

Ao meu Orientador e Professor Dr. Sidnei Gonçalves da Silva por me dar a oportunidade de realizar esse trabalho por todo o apoio no período de Iniciação Científica e durante a execução e escrita deste trabalho. Obrigado por toda a ajuda, conselhos e ensinamentos me passados durante a graduação e como tutor e fundador da QuímEJ, que foi essencial para o profissional que sou hoje.

Ao professor Dr. João Flávio Petrucci pelo aceite de participar da banca examinadora, por toda ajuda durante o trabalho e por ter sido um grande mentor para QuímEJ durante minha gestão.

Ao Grupo de Instrumentação e Separação Analítica (GRISA) da UFU, pelo espaço, reagentes e equipamentos cedidos a mim durante toda a pesquisa. Aos colegas de laboratório também por toda ajuda.

Ao amigo, mestre e doutorando Caio Cesar Souza Machado, do GRISA – UFU por toda ajuda durante a realização do projeto e por aceitar participar da banca examinadora.

A todos os meus amigos da Química Industrial, os da minha turma que estavam comigo no início, Samuel, Vitoria, Vinicius e Lucca. Os que ficaram até o final Ieda, Julia, Paula e Gabriel Zuffi. E todos os demais colegas calouros e veteranos que passaram muitos momentos bons e ruins ao meu lado.

A todos os membros e ex-membros da QuímEJ - Empresa Júnior de Soluções em Química – UFU, a qual tive a grande honra de presidir no ano de 2019 onde tive muitas conquistas que só foram possíveis com o time incrível que éramos juntos, um obrigado especial a Verônica, Amanda, Rafael, Erica, Gustavo, Maria, Josi, que mesmo após nosso período na EJ continuam sendo grandes amigos. Sem dúvida essa experiência foi a principal para todas as conquistas profissionais e pessoais que estou tendo.

A todos meus amigos de Patrocínio, muitos dos quais estiveram em Uberlândia comigo durante o período da graduação. Em especial aos meus amigos João Victor, Nicolas Nunes, Nicolas Borges, Lucas, Jorge, Brunna, Gabriel, Manuel, Gustavo, Vinicius, José, Douglas, Taynara e Daniel.

A todo pessoal da Adfert, em especial meus primeiros supervisores, Glauco, Thalita e Dayane. A minha atual chefe que me deu a oportunidade mais incrível da minha vida e com a qual eu aprendo muito profissional e pessoalmente Laís. Aos meus padrinhos Ulisses e Jorge que também me ensinaram muito e tiveram muita paciência comigo em meus novos cargos. E a todos os demais colegas que fizeram e estão fazendo parte da minha caminhada profissional na empresa em especial Luiza, Leticia, Karine, Jamília, Mariana, Gabriela, Ana e Anderson.

Aos meus grandes amigos e sócios, Marcus, Gabriel Terra e Victor Giffoni, por todo apoio e paciência nesse período e por estarem construindo um sonho junto comigo.

A todos os professores do Instituto de Química - UFU que me deram aulas e ensinamentos utilizados na pesquisa e que também servirão por toda a vida. A todos os funcionários, técnicos e servidores da UFU que possibilitaram a execução do trabalho.

Ao Hugo Salgado, secretário do curso de Química Industrial, que sempre esteve muito disposto a ajudar, orientar e conversar durante os momentos de maiores dificuldades da graduação.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa CNPq e à CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil pela bolsa que foi essencial para dedicação ao projeto e para o investimento no meu crescimento pessoal e profissional.

*“Quanto maior o desafio mais você é forçado a evoluir”*

*Autor desconhecido*

*“Não deseje nada mais fácil, deseje ser melhor*

*Não deseje menos desafios, deseje mais sabedoria*

*Não deseje menos problemas, deseje mais capacidade”*

*Jim Rohn*

## RESUMO

O mercúrio é um metal líquido a temperatura ambiente e apresenta toxicidade em todas as suas espécies encontradas na natureza. Esse elemento é muito emitido por fontes antropogênicas, como na mineração, e por fontes de emissão naturais, como vulcões. O metal forma ligações covalentes (compartilhamento de elétrons) estáveis com átomos de carbono existindo, assim, uma grande variedade de organometálicos deste metal. Sendo esses compostos orgânicos de mercúrio os mais tóxicos. O metal é encontrado em todos os ambientes da natureza: hidrosfera, litosfera, atmosfera e biosfera. Além disso é encontrado também em algumas espécies que fazem parte da dieta humana, por ser um elemento tóxico, o consumo de alimentos que contêm este metal deve ser controlado. A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda uma ingestão máxima de metil mercúrio de  $1,6 \mu\text{g kg}^{-1}$  por semana. A OMS também afirma que os limites seguros aceitos para a contaminação de peixes com mercúrio (na forma de metil mercúrio) é de 0,5 ppm. Com o grande uso do Hg e seu descarte no ambiente pelas atividades antrópicas seguramente está incorporando o elemento aos ciclos geoquímicos e às cadeias tróficas dos animais aumentando suas concentrações no ecossistema. Sendo sua determinação e quantificação em tecidos biológicos extremamente importante. Atualmente existem diversas metodologias analíticas para a detecção e quantificação do metal, entretanto são metodologia complexas com equipamentos de difícil aquisição. Assim o trabalho apresentado tem como objetivo o desenvolvimento de procedimentos analíticos para determinação espectrofotométrica de mercúrio em amostras de peixes. Desta forma, será explorado um procedimento empregando banho ultrassônico e geração de vapor frio de mercúrio para extração deste metal em amostras de peixes, que são procedimentos muito utilizados para algumas metodologias de análise. Após a extração será explorada a determinação espectrofotométrica pela formação do complexo  $\text{HgI}_4^{-2}$ , um complexo que apresenta absorção no UV que foi pouco explorado quantitativamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Mercúrio, Espectrofotometria, controle ambiental, peixes, preparo de amostras.

## ABSTRACT

Mercury is a liquid metal at room temperature and is toxic to all species found in nature. This element is largely emitted by anthropogenic sources, such as mining, and by natural emission sources, such as volcanoes. The metal forms stable covalent bonds (sharing electrons) with carbon atoms, thus, there is a wide variety of organometallics of this metal. These organic mercury compounds are the most toxic. The metal is found in all environments of nature: hydrosphere, lithosphere, atmosphere and biosphere. In addition, it is also found in some species that are part of the human diet, as it is a toxic element, the consumption of foods that contain this metal must be controlled. The World Health Organization (WHO) recommends a maximum methyl mercury intake of  $1.6 \mu\text{g kg}^{-1}$  per week. The WHO also states that the accepted safe limits for contamination of fish with mercury (in the form of methyl mercury) is 0.5 ppm. With the great use of Hg and its disposal in the environment by anthropic activities, it is surely incorporating the element into the geochemical cycles and trophic chains of animals, increasing its concentrations in the ecosystem. Its determination and quantification in biological tissues is extremely important. Currently, there are several analytical methodologies for the detection and quantification of metal, however they are complex methodologies with equipment that is difficult to acquire. Thus, the work presented aims to develop analytical procedures for spectrophotometric determination of mercury in fish samples. In this way, a procedure using an ultrasonic bath and the generation of cold mercury vapor will be explored to extract this metal from fish samples, which are procedures widely used for some analysis methodologies. After the extraction, the spectrophotometric determination will be explored by the formation of the  $\text{HgI}_4^{2-}$  complex, a complex that presents UV absorption that has been little explored quantitatively.

**KEYWORDS:** Mercury, Spectrophotometry, environmental control, fish, sample preparation.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados com adição de ácido nítrico em ordens diferentes na geração de vapor frio	43
Tabela 2 – Resultados com variação de volume da solução de mercúrio para geração de vapor frio	43
Tabela 3 - Resultados com a variação de concentração de $\text{NaBH}_4$ para geração de vapor frio	44
Tabela 4 - Resultados de absorvância com a simulação do preparo de amostra	50
Tabela 5 - Resultados de absorvâncias da nova aparelhagem variando reagentes para geração de vapor frio	51
Tabela 6 - Resultados de absorvância com melhor vedação do sistema de geração de vapor frio	52
Tabela 7 - Resultados de absorvância do teste em triplicata da melhor simulação do sistema de geração de vapor frio	52
Tabela 8 – Dados do primeiro preparo de amostras com variação de volume dos oxidantes	54
Tabela 9 – Dados do segundo preparo de amostras com variação de volume dos oxidantes	55
Tabela 10 – Dados do terceiro preparo de amostras com variação do tempo de banho ultrassônico e da massa do analito	56
Tabela 11 – Dados quarto preparo de amostra com os parâmetros otimizados	57
Tabela 12 – Valores de absorvâncias e concentrações para a construção da curva de calibração do cobre.	62
Tabela 13 – Valores de absorvâncias e concentrações para a construção da curva de calibração do ferro.	63
Tabela 14 – Valores de absorvâncias lida pelo equipamento, absorvância ao descontar	



o branco e a concentração obtida.	65
Tabela 15 – Valores da quantidade do metal na amostra analisada em relação massas/massas (%).	66
Tabela 16 – Valores de absorvências lida pelo equipamento, absorvência ao descontar o branco e a concentração obtida.	67
Tabela 17 – Valores da quantidade do metal na amostra analisada em relação massas/assas (%)	68

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo do mercúrio em ambientes naturais	16
Figura 2 - Origem do mercúrio	17
Figura 3 - Ciclo do mercúrio na biosfera	18
Figura 4 - Transformação do mercúrio no ambiente aquático	23
Figura 5 - Diagrama de blocos mostrando uma visão geral de uma medida instrumental.	24
Figura 6 - Um líquido exposto ao ultrassom sofre cavitação acústica	30
Figura 7 - Sistema para extração de mercúrio em amostras de peixes	31
Figura 8 - Complexo tetraiodomercurato(II) de potássio	33
Figura 9 - Espectro do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ de 300 a 500 nm	34
Figura 10 - Curva de calibração do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ $\lambda = 323$ nm	35
Figura 11 - Nova curva de calibração do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ $\lambda = 323$ nm	36
Figura 12 - Estudo cinético com tempo de aquecimento a 100 °C	37
Figura 13 - Estudo pH na faixa de 4 a 7,5	38
Figura 14 - Curva de calibração do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ $\lambda = 304$ nm	39
Figura 15 - Curva de calibração do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ $\lambda = 323$ nm	39
Figura 16 - Curva de calibração do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ $\lambda = 334$ nm	40
Figura 17 - Simulação do processo de geração de vapor frio	41
Figura 18 - Curva de calibração do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ $\lambda = 334$ nm	41
Figura 19 - Gráfico sem aquecimento do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ $\lambda = 334$ nm	45
Figura 20 - Gráfico com aquecimento do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ $\lambda = 334$ nm	45
Figura 21 - Curva de calibração do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ $\lambda = 334$ nm	46

Figura 22 - Equipamento utilizado: Espectrofotômetro UV-Vis, (FEMTO, modelo: 600S)	47
Figura 23 - Espectro do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ $\lambda = 300 \text{ nm}$ a $400 \text{ nm}$	47
Figura 24 - Influência da concentração do iodeto de potássio na absorbância do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$	48
Figura 25 - Nova curva de calibração do complexo $\text{HgI}_4^{2-}$ usando $\text{KI } 2 \text{ mol.L}^{-1}$	49
Figura 26 - Nova aparelhagem para geração de vapor frio	50
Figura 27 - Curva de calibração para determinação do ferro na amostra	57
Figura 28 - Curva de calibração para determinação do cobre na amostra	58
Figura 29 - Curva de calibração para determinação do cromo na amostra	58
Figura 30 - Curva de calibração para determinação do zinco na amostra	59
Figura 31 - Curva de calibração para determinação do chumbo na amostra	59
Figura 32 - Curva de calibração para determinação do cobre na amostra	60
Figura 33 - Curva de calibração para determinação do cromo na amostra	60
Figura 34 - Curva de calibração para determinação do cádmio na amostra	61
Figura 35 - Curva de calibração para determinação do cobre na amostra	62
Figura 36 - Curva de calibração para determinação do ferro na amostra	64

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAS: Espectro de Absorção Atômica

AFS: Espectro de Fluorescência Atômica

CV: Vapor Frio

CNPq: Centro Nacional de Pesquisa

DCE: Detector de captura de elétrons

FAAS: Espectro de Absorção Atômica por chama

FAO: Food and Agriculture Organization

Hg: Mercúrio

IV: Infravermelho

NOAEL: Nível Sem Efeitos Adversos Observáveis

pH: Potencial Hidrogeniônico

Sn: Estanho

UE: União Europeia

UV: Ultravioleta/ Visível

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>15</b>
1.1 Sobre o Hg.....	15
1.2 Geodisponibilidade .....	16
1.3 Obtenção, produção e usos.....	18
1.4 Toxicidade.....	20
1.5 Bioacumulação.....	21
1.6 Métodos de determinação de Hg.....	23
<b>2. Objetivo .....</b>	<b>28</b>
2.1 Objetivo geral.....	28
2.2 Objetivos específicos .....	28
<b>3. Metodologia .....</b>	<b>29</b>
3.1 Reagentes .....	29
3.2 Equipamentos.....	29
3.3 Preparo de Amostra.....	29
3.4 Análise Fotométrica .....	32
<b>4. Resultados e Discussão .....</b>	<b>34</b>
4.1 Espectro .....	34
4.2 Construção curva de calibração .....	35

4.3 Avaliação de parâmetros .....	36
4.3.1. Estudo cinético .....	36
4.3.2 Estudo pH .....	37
4.4. Construção de curvas de calibração com comprimentos de onda variados .....	38
4.5. Extração mercúrio .....	40
4.5.1. Construção curva de calibração .....	41
4.5.2 Preparo de amostra .....	42
4.6. Otimização de parâmetros .....	42
4.6.1. Ordem dos reagentes .....	43
4.6.2 Influência do volume .....	43
4.6.3. Influência da concentração de NaBH <sub>4</sub> .....	44
4.7. Teste para a curva de calibração .....	44
4.7.1. Aquecimento.....	44
4.7.2 Faixa de pontos maiores .....	46
4.8. Novo espectro.....	46
4.9. Concentração KI.....	48
4.10. Nova varredura.....	49
4.11. Simulação do preparo de amostra .....	49
4.12. Nova aparelhagem.....	50
4.13. Digestão da amostra .....	53
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>69</b>
<b>6. Etapas futuras .....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1.Sobre o Hg

O mercúrio, elemento químico de número atômico 80 e símbolo Hg, é um líquido prateado e denso nas condições normais de temperatura e pressão, além disso, fora os gases nobres, é o único elemento com vapor monoatômico a temperatura ambiente. Este metal que no estado sólido é mole e dúctil tem seu nome devido ao deus dos mercadores e do comércio. Apresenta configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2$  exibindo geralmente valência  $2+$ , este elemento forma ligações covalentes (compartilhamento de elétrons) estáveis com átomos de carbono existindo, assim, uma grande variedade de organometálicos deste metal. (AZEVEDO, 2003)

Este metal está extremamente presente na história da alquimia, muitos acreditavam se possível criar ouro a partir do mercúrio. (QUEIROZ, 1995) Seu átomo possui cinco níveis eletrônicos completos (2, 8, 18, 32, 18) e existem isótopos radioativos. A ligação deste elemento com carbono é quimicamente estável não sendo rompida por água e nem facilmente por ácidos e bases fortes. Esta estabilidade não vem da energia de ligação, mas devido à baixa afinidade entre o mercúrio e o oxigênio. (OMS, 1978)

Os principais compostos do Hg são os voláteis como  $\text{Hg}^{\circ}$  elementar e dimetil mercúrio. Os reativos e solúveis em água  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{HgX}_3^-$ ,  $\text{HgX}_4^{2-}$ ,  $\text{HgO}$  e complexos de  $\text{Hg}^{2+}$  com ácidos orgânicos, sendo X hidroxila, cloro ou bromo. Os não reativos  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgS}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  ligado ao enxofre em matéria húmica. Existe também o cátion  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , metil mercúrio associado a ânions haletos ou moléculas de grande peso molecular como proteínas com ambas as cargas. (WHO, 1990)

As propriedades dos compostos do mercúrio estão diretamente relacionadas ao ânion ligado ao mercúrio, por exemplo o nitrato e sulfato de Hg são solúveis em água enquanto o cloreto de Hg só é solúvel em alguns solventes orgânicos. O metal Hg é bom condutor elétrico inclusive sendo usado para construção de interruptores elétricos e termômetros. Este metal

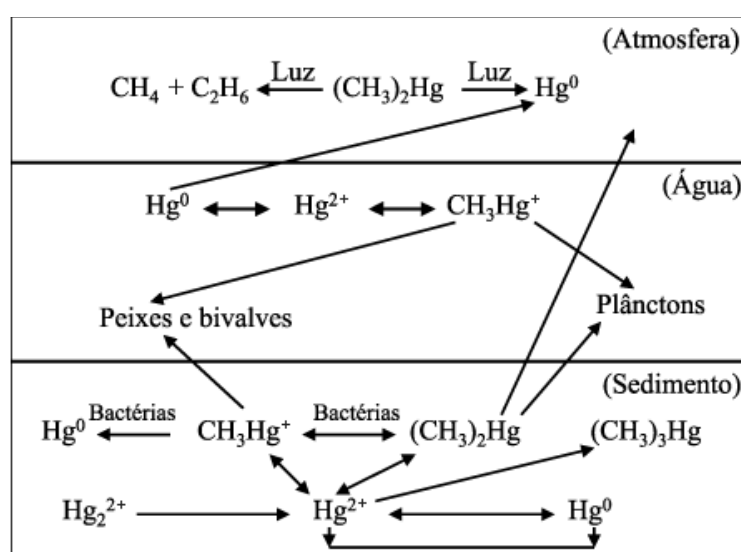
absorve luz ultravioleta a 253,7 nm de forma bastante intensa e essa característica é aproveitada em alguns métodos analíticos com alta sensibilidade de detecção. (AZEVEDO, 2003)

O metal emite vapores mesmo a temperaturas baixas (FABRE; TRIAUAT, 1971). Apesar do mercúrio elementar ser a forma mais volátil o dimetil mercúrio também pode se volatilizar. A 20 °C uma atmosfera saturada por Hg contém cerca de 13 mg/m<sup>3</sup> (MAC, 1969). A 24 °C uma atmosfera saturada por vapores de Hg contém cerca de 18 mg/m<sup>3</sup>, mais que a concentração média limite permitida para ambientes de trabalho (KNIGHT, 1975).

## 1.2. Geodisponibilidade

O mercúrio é encontrado em todos os ambientes da natureza: hidrosfera, litosfera, atmosfera e biosfera. Isso ocorre devido ao calor do manto e a alta mobilidade do Hg, entretanto este metal está em concentrações baixas nesses ambientes. Em fundas fraturas geológicas o processo de mobilização do Hg acontece intensamente, formando os chamados *cinturões* geoquímicos de mercúrio. Nesses locais acontece intensa acumulação de Hg que forma depósitos extraíveis (JONASSON; BOYLE, 1971). Para título de comparação a massa encontrada de mercúrio no solo é de aproximadamente 7,5 x 10<sup>6</sup> toneladas, sendo três ordens de grandeza maior que a massa desse metal na atmosfera. (AZEVEDO, 2003)

**Figura 1**– Ciclo do mercúrio em ambientes naturais.



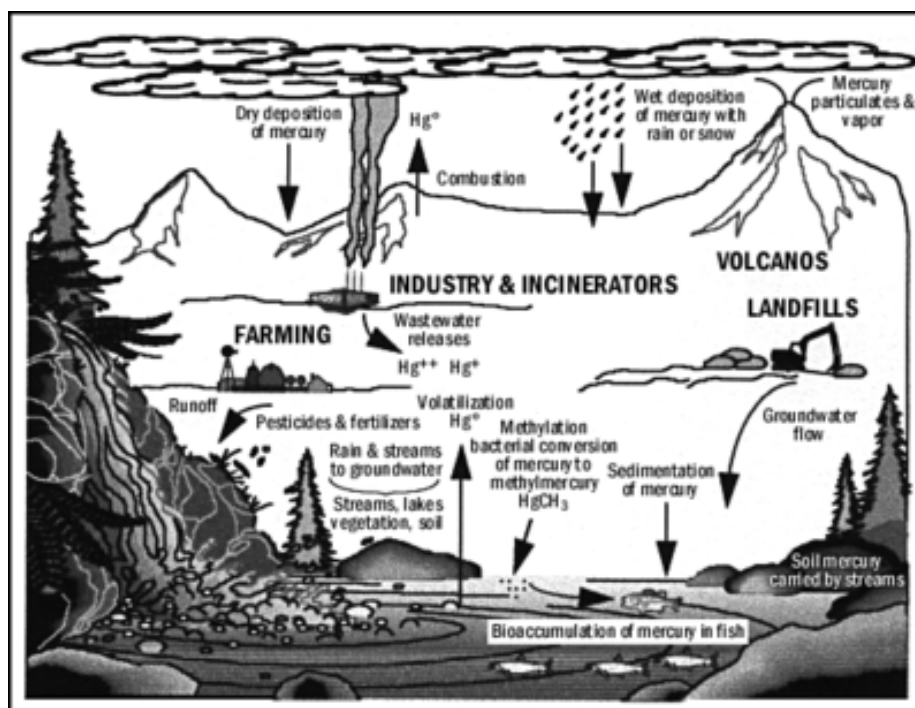
Fonte: (BISINOTI, 2004)



Em comparação com outros elementos o Hg é raro situado em 16º lugar em abundância na Terra, possui uma reserva aproximada de 30 bilhões de toneladas. O HgS, cinábrio, é o principal minério de Hg, as rochas principais que é encontrado são calcários, arenito, serpentina, andesita, basalto, riolita, feldspato alcalino e quartzo (CLAYTON, 1982). O mercúrio está presente em traços, na forma natural, com mais frequência na forma inorgânica II, em toda a crosta terrestre, na faixa de 50 a 80 ppb (MAILMAN, 1980).

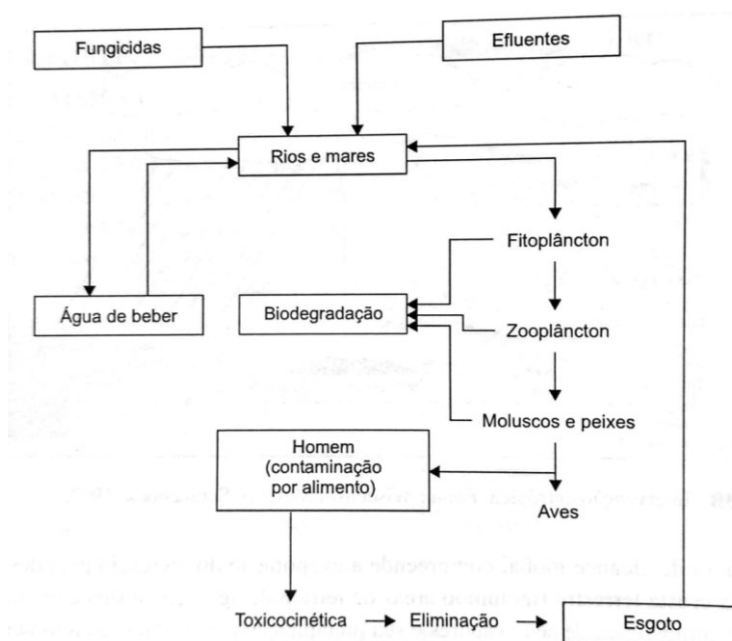
A emissão de Hg para a biosfera pode acontecer por mobilização da crosta terrestre, emissão antropogênica por combustíveis, emissão antropogênica por produtos e processos e remissão da antiga liberação antropogênica de mercúrio. (UNEP, 2002) O mercúrio emitido naturalmente ou por ação do ser humano está na forma inorgânica, vapor metálico  $Hg^0$ . Entretanto em ambientes aquáticos o Hg inorgânico é transformado em metil mercúrio por ação microbiológica. Assim níveis ambientais de metil mercúrio dependem do balanço entre metilação e desmetilação bacterianas. (HANSEN et al. 1997)

**Figura 2– Origem do mercúrio**



Fonte: North 2022

**Figura 3** – Ciclo do mercúrio na biosfera



**Fonte:** Modificado de Dix 1981

Na atmosfera o mercúrio se encontra na forma de vários compostos, sendo o principal o  $\text{Hg}^0$  que acontece apenas na forma de vapor. No ar o  $\text{Hg}$  pode se incorporar às partículas de aerossol, solução coloidal em que a fase dispersora é sólida ou líquida, essas partículas podem conter o  $\text{Hg}$  na forma de  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgSO}_4$  e  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . O transporte desses compostos sólidos na atmosfera depende principalmente do tamanho da partícula. (AZEVEDO, 2003) Em resumo o  $\text{Hg}$  está na atmosfera como  $\text{Hg}^0$  na forma de vapor e líquida, na forma  $\text{Hg}^{2+}$  na forma gasosa e dissolvido, e todas as outras espécies na fase particulada de aerossol. (RYABOSHAPKO, 2001)

### 1.3. Obtenção, produção e usos

Mercúrio é mais raro que metais como o urânio e a platina, entretanto é mais disponível pela existência de minérios com altas concentrações do metal facilitando extração e refinamento (KNIGHT, 1975). A extração do metal ocorre através do cinábrio, sulfeto de mercúrio, e as ligas do metal vem de mineração de depósitos subterrâneos de baixa profundidade, geralmente abaixo de 800 metros.

Saber a produção exata de Hg no mundo é difícil devido aos países não reportarem suas produções, no início do século XX a produção mundial de mercúrio foi de aproximadamente 4 mil toneladas. E foi crescendo 2% em média ao ano. Apenas no final dos anos 70 que os problemas ambientais relacionados ao Hg foram ficando mais evidentes, dando início ao processo de conscientização sobre o tema em diversos locais do planeta, estabilizando essa taxa e levando, atualmente, estão tendendo a diminuir. (KORRINGA, 1974)

Entre as principais aplicações do mercúrio metálico podemos citar o uso como cátodo na eletrólise para preparação de cloro e soda na indústria cloro-álcali, que foi responsável por grandes poluições com Hg. (MAILMAN, 1980). Muito utilizado na produção de aparelhos científicos de precisão, como termômetros, esfigmomanômetros e barômetros. O mercúrio é utilizado nesses equipamentos devido a sua capacidade de se expandir e contrair em função da temperatura e de sofrer compressão e transmiti-la a outro ponto.

Outra propriedade explorada do mercúrio é a de formação de amalgama, foi muito utilizada na odontologia para restaurar caries, na fabricação de acumuladores ferro-níquel, separação de ouro e prata de outros metais na mineração e até na fabricação de espelhos. Existem registros de seu uso na forma de amalgama desde 500 a.C.

Este elemento foi amplamente usado como remédios, antissépticos e diuréticos, e existem muitos registros históricos de sua contaminação por essa forma de uso. Na indústria elétrica o metal é empregado em lâmpadas, tubos de raio X, interruptores, termostatos, baterias e outros aparelhos mais específicos. Além disso organomercuriais foram amplamente usados como praguicidas, fungicidas e no tratamento de sementes. Até em certos tipos de brinquedos o metal já foi utilizado. (AZEVEDO, 2003)

Atualmente com o grande uso do Hg e seu descarte no ambiente pelas atividades antrópicas seguramente está incorporando o elemento aos ciclos geoquímicos e às cadeias tróficas aumentando suas concentrações no ecossistema. Assim o metal deixou de ser um problema a saúde dos mineradores e dos trabalhadores da indústria e passou a ser um risco na habitação, escola, cidade, alimento e para vida vegetal e animal.

#### 1.4.Toxidade

O mercúrio é um metal extremamente tóxico em todas as suas espécies encontradas na natureza, sendo a orgânica a mais perigosa. O metilmercúrio é a espécie de mercúrio mais perigosa conhecida principalmente pela sua alta estabilidade, solubilidade lipídica e propriedades iônicas. Este composto possui uma alta capacidade de atravessar membranas em organismos vivos, danificando o sistema nervoso central, o cérebro, e seus efeitos são contínuos. (BISINOTI; JARDIM, 2004)

Qualquer mercúrio lançado no meio ambiente sofre processos de transformação biogeoquímica e pode ser convertido na forma de metilmercúrio mais tóxica e ser ingerido por seres vivos facilmente (STEIN; COHEN; WINER, 1996). Vários países industrializados fizeram grandes esforços para substituir o mercúrio em produtos e processos industriais por outras substâncias ou processos. Em 2006, a União Europeia (UE) proibiu o uso de mercúrio em termômetros e outros instrumentos de medição e, a partir de 2011, a exportação de mercúrio da UE será proibida para reduzir ainda mais a sua liberação. Mas ainda é emitido uma grande quantidade de mercúrio por fontes antropogênicas, por exemplo, o uso na mineração. Além disso, fontes de emissão naturais significativas, como vulcões, contribuem com a liberação total de mercúrio.

As transformações biogeoquímicas e a alta mobilidade de espécies de mercúrio fazem do mercúrio um poluente global que pode ser transportado a milhares de quilômetros pela atmosfera. Portanto, a compreensão das transformações das espécies de mercúrio e o monitoramento preciso do mercúrio e suas espécies no meio ambiente são essenciais para uma avaliação de risco confiável (WHO, 2014). No solo o Hg forma complexos muito solúveis com enxofre presente nos aminoácidos e proteínas e complexos de solubilidade baixa com o ácido húmico.

O vapor de Hg é geralmente insolúvel em água, entretanto pequenas quantidades podem se dissolver e mesmo sendo pequenas já podem ser tóxicas ao ser humano. Na presença de gás oxigênio o mercúrio é rapidamente oxidado a mercúrio II e pode atingir concentrações tão altas quanto 40 microgramas por litro (OMS, 1978)

O íon Hg é capaz de formar complexos estáveis com importantes moléculas biológicas (OMS, 1978) Para se ter uma ideia os vapores de Hg são mais solúveis no plasma, sangue e hemoglobina que em água destilada. (HURSH, 1985) O mercúrio resiste a processos naturais de degradação, podendo permanecer por muitos anos sem perder sua toxicidade.

O mercúrio é encontrado em diversas amostras biológicas, entre elas algumas espécies que fazem parte da dieta humana, tais como peixes. A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda uma ingestão máxima de metilmercúrio de  $1,6 \mu\text{g kg}^{-1}$  por semana. A OMS também afirma que os limites seguros aceitos para a contaminação de peixes com mercúrio (na forma de metilmercúrio) é de 0,5 ppm (FAO; WHO, 2003).

De acordo com a Associação Brasileira de Piscicultura, em 2017 foram produzidas cerca de 691,7 mil toneladas de peixe, maior índice já registrado no país. A Tilápia é a espécie mais cultivada no país, segundo levantamento a espécie representa 51,7% da Piscicultura nacional, com 357 mil toneladas em 2017. Na segunda posição encontram-se os peixes nativos. Entre eles o Tambaqui, que representam 43,7% da produção brasileira, cerca de 302 mil toneladas (PEIXEBR, 2017). Por fazer parte da dieta alimentar e, por muitas vezes estarem submetidos às mudanças do meio ambiente ocasionado por extração mineral e pela presença das indústrias próximas à mananciais e rios, muitos peixes que fazem parte da dieta humana podem ser contaminados pela presença desse metal. Como o mercúrio possui efeitos bioacumulativos, pode ocorrer a contaminação pelo consumo de peixe, especialmente das espécies nativas. Novas técnicas qualitativas e quantitativas para determinação de mercúrio devem ser estudadas e devem ser colocadas em prática ajudando a controlar essa emissão de mercúrio no ambiente.

### **1.5.Bioacumulação**

O mercúrio proveniente de fontes antropogênicas pode ser até quatro vezes maior que de fontes naturais (MASON et al 2000), como os vulcões. Na parte antropogênica as contaminações podem vir da queima de carvão e de combustíveis fósseis. Da mineração do próprio Hg e de outros metais como ferro, zinco, ouro e manganês. Também da produção cloro-soda e dos produtos que possuem mercúrio em sua composição (UNEP 2002) Todas essas

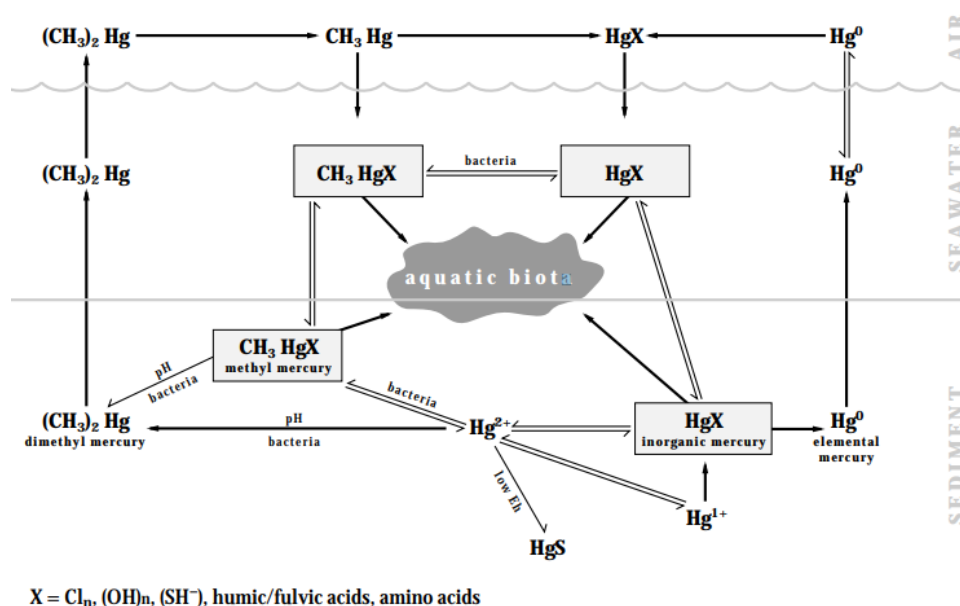
fontes de mercúrio podem levar ao consumo do metal pelos animais do meio ambiente que posteriormente são consumidos pelo ser humano.

O mercúrio em sua forma orgânica é mais facilmente absorvido pelo corpo humano logo possui uma toxicidade maior do que sua forma inorgânica. As espécies de mercúrio são muitas sendo a mais tóxica o metilmercúrio devido à sua alta bioacumulação, as concentrações de mercúrio aumentam na cadeia alimentar e assim no organismo de peixes predatórios pode haver elevadas taxas do metal e a maior parte deste mercúrio pode ser na forma orgânica. (LEOPOLD; FOULKES; WORSFOLD, 2010). No processo de bioacumulação o mercúrio absorvido pelos peixes fica depositados nos tecidos e com o tempo sua concentração aumenta no mesmo peixe e esses animais quando são consumidos por animais maiores a quantidade do metal aumenta com o aumento do nível trófico.

Efluentes domésticos ou industriais, mineração, aplicação de pesticidas são algumas das fontes que intensificam a presença de metais pesados nos ecossistemas. No compartimento aquático, esses elementos e outros compostos se acumulam no sedimento e dependendo das condições do ambiente, podem ser liberados se tornando biodisponíveis (EBRAHIMPOUR; MUSHRIFAH, 2008; SHRIVASTAVA et al., 2003). Nesse momento, acontece o processo de bioacumulação que é o acúmulo desses metais pesados e outras substâncias tóxicas em altas concentrações nos tecidos dos seres aquáticos de menor nível trófico. Ao longo da cadeia alimentar ocorre o processo de biomagnificação, em que as concentrações destes compostos tóxicos aumentam de forma que no último nível trófico elas são muito maiores do que no primeiro nível trófico (VOUSAS et al., 2002).

O mercúrio se acumula nos peixes tanto pelo alimento já contaminado (cadeia trófica) já explicado, quanto pela água poluída pelo metal que lhes passa pelas guelras (BALDI, 1997). O mercúrio sofre diversas transformações nos ambientes aquáticos (Figura 4), como a metilação, que torna o mercúrio mais facilmente absorvível pelos organismos dos peixes. Quando plantas e animais morrem, o mercúrio é restituído aos sedimentos, reiniciando o ciclo.

**Figura 4** – Transformação do mercúrio no ambiente aquático



**Figura:** NOAA 1996

De acordo com a Food and Agriculture Organization (FAO), o consumo médio de peixe per capita foi de 20,2 kg em 2015, com crescimento de 1,5 % ao ano. Isso significa que os seres humanos estão sujeitos a bioacumularem substâncias tóxicas e metais pesados com o aumento do consumo de peixes na dieta. Alguns metais responsáveis por intoxicações são arsênio, mercúrio, cádmio e chumbo (VIRGA et al., 2007). O Ministério da Saúde publicou a Consolidação nº 5 em 2017 que disponibiliza valores de NOAEL, concentração máxima do metal (mg) por peso da pessoa (Kg) que pode ser ingerida por dia sem causar nenhum efeito adverso observável, para metais como chumbo (0,03 mg/Kg/dia), cádmio (0,014 mg/Kg/dia) e mercúrio (0,003 mg/Kg/dia).

### 1.6. Métodos de determinação de Hg

Dentro da química analítica estudamos métodos para determinação da composição química de amostras. Na analítica qualitativa podemos fornecer informações sobre a identidade das espécies atômicas ou moleculares e na quantitativa obter informações numéricas, ou seja,

quantidade relativa de uma ou mais espécies no meio. As metodologias podem se enquadrar em dois grupos as clássicas e as instrumentais. (SKOOG, 2017)

A maior parte das metodologias clássicas consistem na separação do componente de interesse por precipitação, extração ou destilação. Esses componentes são tratados com algum reagente e resulta em um produto que pode ser determinado por ponto de fusão, ebulição ou solubilidade. Quantitativamente se pode analisar o analito por medidas titulométricas, através da massa ou volume, ou medidas gravimétricas, medidas da massa do analito. Essas metodologias ainda são muito utilizadas, mas o uso vem diminuindo devido ao advento de novas técnicas instrumentais.

As metodologias instrumentais consistem em medidas através da interação de um certo estímulo com a matéria, ou seja, para se conseguir a informação desejada é necessário interagir o sistema de estudo com um agente externo de interação. Assim é realizado a medida de alguma propriedade física do analito como condutividade, potencial de eletrodo, emissão ou absorção da luz, razão massa/carga ou fluorescência.

**Figura 5** - Diagrama de blocos mostrando uma visão geral de uma medida instrumental.



**Fonte:** SKOOG 2017

Assim as medidas instrumentais são modernas técnicas de separação e determinação de espécies químicas que surgiram junto ao avanço da indústria eletrônica e da computação. Basicamente o instrumento para análise, dispositivo de comunicação, converte as informações



armazenadas nas características químicas ou físicas do analito em informações que podem ser manipulados e interpretados. (SKOOG, 2017)

A determinação e quantificação do mercúrio é extremamente importante, além de ser extremamente tóxico e possuir uma bioacumulação nos animais, o metal causa graves problemas de corrosão. Isso ocorre devido a sua alta mobilidade, tendência de deposição e facilidade em formar amalgamas ou ligas com a maioria dos metais (HSDB 2000).

A determinação de Hg possui certa dificuldade devido a maior parte da amostra estar fortemente ligada a matéria orgânica, sendo necessário a digestão e mineralização da amostra. Este procedimento pode ser realizado através de oxidação por via úmida, aquecimento ou por meio de altas temperaturas, que pode ser ruim devido a perdas por volatilização do Hg. A digestão normalmente é realizada com partes iguais de ácido nítrico e ácido sulfúrico que contribuem para a conversão de mercúrio em seu estado bivalente  $Hg^{2+}$ .

Na literatura existem diversos trabalhos para a determinação de mercúrio em peixes, muitos deles baseados em medidas por espectrometria de absorção atômica (LEOPOLD; FOULKES; WORSFOLD, 2010). Para a medida de absorção atômica pode ser utilizado alguns princípios diversos como a redução dos compostos do Hg ao vapor com Sn e medição da absorção por meio de tubo de quartzo. A redução pode ser realizada com boro-hidreto de sódio ou ser realizado através de um processo eletrotérmico, reduzindo os compostos do Hg e atomizando a 2.300 °C, esse último requerendo aquecimento controlado da atomização.

Para a análise de mercúrio em água a técnica mais comum consiste no espectrômetro de fluorescência atômica de vapor frio, que consiste na redução do Hg com oxidante forte, o metal gasoso é transportado por um gás inerte até uma armadilha de ouro para formação de amalgama, essa liga é aquecida liberando o Hg que é uma célula de detecção faz a medida da fluorescência de ressonância do metal em 253,7 nm. (LEOPOLD; FOULKES; WORSFOLD, 2010)

A técnica de absorção atômica de vapor frio para a determinação de mercúrio é, também, amplamente aplicada. A determinação exige que todos os compostos de mercúrio presentes sejam convertidos em mercúrio elementar. Para a degradação de organomercuriais, vários agentes oxidantes, como permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, persulfato de potássio ou dicromato de potássio em meio ácido, podem ser utilizados. (SZAKACS, 1980).

A atomização por vapor frio só pode ser utilizada para o Hg devido a ser o único elemento metálico que tem pressão de vapor apreciável em temperatura ambiente. Então essa metodologia consiste na vaporização fria seguida pela espectrofotometria de absorção atômica. (SKOOG, 1996). Essa metodologia tem como principal problema o preço do espectrômetro de absorção atômica que atualmente está na faixa de 400 mil reais.

Para a determinação de mercúrio (II) em compostos inorgânicos a melhor metodologia consiste na titulação complexométrica com tiocianato. Existem também métodos espectrofotométrico usando tiocianato. Entretanto qualquer método envolvendo tiocianato pode ser limitado por interferência de íons haletos e por metais como como prata.(PAPPAS; POWELL, 1967).

Uma outra metodologia consiste na ativação neutrônica que é sensível e pode ser usada como método confirmatório. O processo acontece através da irradiação do material em reator de baixa energia com separação do Hg e medição dos raios gamas. Baseia-se no fato de que o metal e seus isótopos ao serem expostos a um fluxo lento de nêutrons ocorre sua conversão a uma mescla de isótopos radioativos. É necessário deixar a amostra por vários dias para a desintegração de espécies de vida curta. Assim a radioatividade é medida em um contador Gama. (AZEVEDO, 2003)

Método que é usado para determinar todas as espécies do Hg é a cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (DCE). Essa metodologia permite a análise e a identificação exata de derivados orgânicos e inorgânicos do Hg. (CAPPON; SMITH, 1997) O principal problema dessa técnica como o CV AAS é a aparelhagem cara e complexa.

Além dessa metodologia podemos citar a determinação calorimétrica do Hg pela sua complexação com difeniltiocarbazona, forma um complexo amarelo-alaranjado, muito usada nas décadas de 1950 e 1960. (SIMONSEN 1953). Este procedimento consiste na oxidação por via úmida, seguida de extração como ditizonato por meio de solvente orgânico ajustando-se o pH para 2 e finalmente determinação calorimétrica a 490 nm. A principal desvantagem dessa técnica é que outros metais como cobre, zinco e chumbo também complexam com a ditizona interferindo na análise. Além disso a técnica é trabalhosa, lenta e menos sensível que outras metodologias já citada.

Assim analisando as metodologias mais utilizadas de determinação de mercúrio é possível concluir que são muitas as possibilidades para determinação e detecção do metal. No entanto, estes procedimentos envolvem uso de instrumentação sofisticadas e de elevado custo de aquisição, assim um método simples e de mais fácil aquisição é muito interessante para facilitar o processo de avaliação de contaminação deste metal extremamente tóxico.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver procedimentos analíticos para a determinação espectrofotométrica de mercúrio em amostras de peixe, que seja mais barato e simples que as metodologias hoje empregadas.

### **2.2. Específicos**

- Desenvolver um procedimento para a determinação espectrofotométrica em amostras de peixes, baseado na formação do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$ .
- Desenvolver um procedimento para a extração de mercúrio em amostras de peixes empregando banho ultrassônico e geração de vapor frio de mercúrio.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Reagentes

- KI 1 mol L<sup>-1</sup>;
- Solução padrão de Mercúrio 1000 ppm;
- NaBH<sub>4</sub> (Merck)
- HNO<sub>3</sub>;
- HCl;
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Amostras de peixes, Grupo de Análise e Pesquisa em Espectrometria (GAPE);

#### 3.2. Equipamentos

- Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU) ( $\pm 0,0001$  g);
- Espectrofotômetro UV-Vis, (FEMTO, modelo: 600S);
- FAAS
- pHmetro (BEL ENGINEERING);
- Banho ultrassônico;

#### 3.3. Preparo de Amostra:

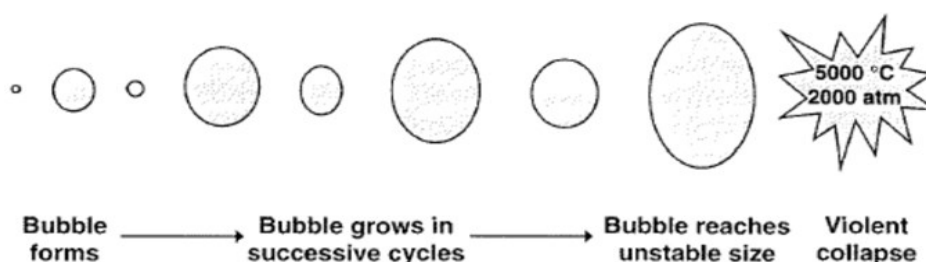
O preparo de amostras são operações físicas e químicas que visam converter a amostra em uma forma mais adequada para análise, minimizando os interferentes. Durante o trabalho foi utilizado o banho ultrassônico como técnica para extrair o analito de interesse. O procedimento de preparo de amostras acontecerá visando a extração prévia de mercúrio em peixes. Trabalhos na literatura relatam que as espécies de mercúrio podem ser extraídas empregando banho ultrassônico em meio ácido (SHAL et al., 2009).

Ultrassons são ondas mecânicas com frequência maior que 20 KHz, com amplitude elevada, e por isso, podem provocar mudanças e transformações nos meios submetidos a insonação. Os ultrassons são gerados por transdutores piezelétricos, que ao serem submetidos

a um campo elétrico sofrem deformação eletro elasto mecânicas resultando na produção de ultrassons.

A sonicação de um líquido com ultrassons leva a agitação, aquecimento do meio e cavitação acústica. Este último é um fenômeno que envolve a nucleação (processo de auto-organização que leva a uma nova fase termodinâmica), crescimento e colapso de microbolhas. Este colapso acarreta perturbações no meio por onde as ondas se propagam, como aumento brusco de temperatura e pressão. Também ocorre a produção de micro jatos, que pode atingir a velocidade de  $400 \text{ ms}^{-1}$  causando a erosão de sólidos presentes em meio líquido, esta erosão depende da composição de cada material. (KRUG, 2016)

**Figura 6** - Um líquido exposto ao ultrassom sofre cavitação acústica



**Fonte:** KRUG 2016

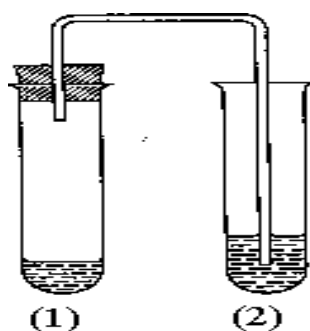
Ultrassons de alta potência levam também a desestabilização das interfaces líquido-gás, líquido-líquido e sólido-líquido. Os efeitos químicos do ultrassom estão associados a migração de moléculas para as bolhas de cavitação e as elevadas temperaturas e pressões alcançadas no colapso das microbolhas. Isso gera o rompimento de ligações químicas em algumas moléculas, esse rompimento gera radicais livres instáveis, que somados a aumento da entropia, justificam o aumento na reatividade química de diferentes espécies expostas ao campo ultrassônico.

A redução de mercúrio na presença de boro hidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) em meio ácido (Eq. 1 e 2) é amplamente relatada na literatura principalmente para a determinação de mercúrio pela técnica Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS) (ODA; INGLE, 1981). Nesta técnica, as espécies de mercúrio, tanto inorgânicas quanto

orgânicas, são reduzidas a  $\text{Hg}^0$  pela adição de  $\text{NaBH}_4$  que nas condições normais de temperatura e pressão, se encontra na forma gasosa. Após a redução e formação da espécie volátil, o mercúrio é transportado para uma cela de quartzo posicionada em frente a fonte de radiação onde as medidas são realizadas. Neste trabalho empregou-se a extração de mercúrio total, conforme relatado na literatura, submetendo às amostras de peixes liofilizadas à extração ácida empregando ultrassom. Após a extração, a mistura será filtrada e adicionada em um tubo e neste será adicionado à solução remanescente uma solução de boro hidreto de sódio em meio ácido em um sistema conforme ilustrado na Figura 7.



**Figura 7** – Sistema para extração de mercúrio em amostras de peixes.



**Fonte:** SCHAAF 1915

Neste sistema, o mercúrio será coletado em uma solução em meio  $\text{HCl}$  diluído, formando  $\text{Hg}^{2+}$  em solução, nestas condições o mercúrio gerado é altamente solúvel (SANEMASA, 1975). Em seguida, à solução coletora será adicionada iodeto de potássio, seguido das medidas espectrofotométricas em 323 nm para monitoramento do complexo formado  $\text{HgI}_4^{2-}$ . Alternativamente será avaliado a adição de gás argônio para promover a total transferência do vapor de mercúrio gerado. Diversos parâmetros serão avaliados e otimizados,

tais como volume de extrator e tempo de extração, assim como concentração de reagentes e pH do meio.

Além dessa possibilidade existem estudos sobre a utilização de oxidantes destrutivos como o permanganato de potássio e o cloro usado como tratamento na forma de ácido clorídrico-permanganato de potássio para quebrar organomercuriais na água (SZAKACS, 1980). Esta metodologia também pode ser explorada para o tratamento da amostra de tecidos de peixes.

### 3.4. Análise espectrofotométrica:

Análises espectrofotométricas são baseadas na interação radiação e matéria, ou seja, baseado na medida da quantidade de radiação absorvida por moléculas e átomos. Quando se incide uma radiação em uma substância essa radiação é absorvida sendo esse processo medido e é proporcional a concentração dessa molécula em uma solução.

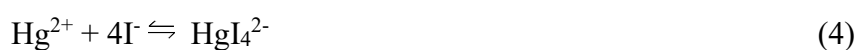
O método analítico de determinação é a espectrometria de absorção molecular, os espectrofotômetros são capazes de medir a transmitância T ou absorbância A de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho óptico de b em cm. Com esses valores é possível ter informações quantitativas por meio da Lei de Beer (Eq. 3). Portanto, a absorbância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente c, ao caminho do meio que a luz passa b, e a constante de proporcionalidade  $\epsilon$ , chamada de absorvidade molar essa constante depende da substância, do comprimento de onda utilizado (pois substâncias podem ter diferentes absorções para diferentes comprimentos de onda), da temperatura e do solvente no qual estão dissolvidas. (SKOOG, 2015)

$$A = c.b.\epsilon \quad (3)$$

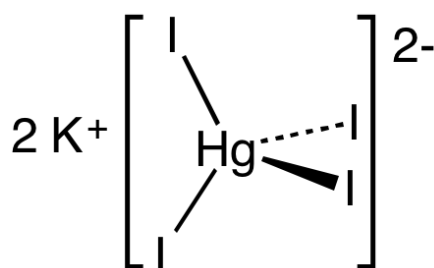
Para a determinação espectrofotométrica de mercúrio, foi explorado a reação entre mercúrio e iodeto, formando o complexo  $HgI_4^{2-}$  (Eq.4), com máximo de absorção em 323 nm ( $\epsilon = 2,34 \times 10^4$ ) As medições são insensíveis a pequenas mudanças na concentração do íon iodeto ou no pH da solução. Além disso o método é adequado para a determinação de mercúrio



(II) na presença de uma variedade de cátions e ânions. (PAPPAS; POWELL, 1967). Esta reação foi pouco explorada na literatura para fins quantitativos.



**Figura 8** – Complexo tetraiodomercurato(II) de potássio.



**Fonte:** CHEMSPIDER 2022

Assim através do preparo de amostra empregando banho ultrassônico em meio ácido, para extrair as espécies de mercúrio, o tratamento com boro hidreto de sódio, para geração de  $\text{Hg}^0$ , a captura do mercúrio em meio ácido, complexação com KI e a medida de absorção molecular no UV. Será desenvolvida uma metodologia mais simples para a análise do metal.

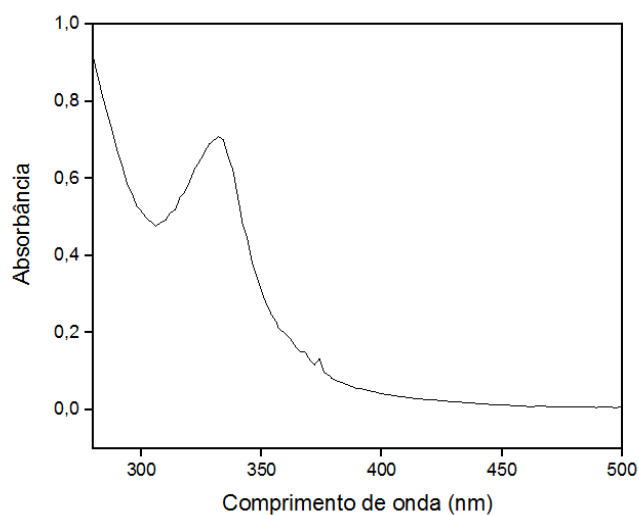
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho inicial foi o estudo da reação de complexação e suas características físico-químicas. Analisamos a absorbância, influência do pH, temperatura e concentração dos reagentes na formação do complexo.

### 4.1. Espectro:

Para ter uma melhor certeza do máximo de absorbância do complexo foi feita uma análise do espectro de 300 a 500 nm (Figura 9). A leitura foi realizada em um Espectrômetro Ocean Optics.

**Figura 9** – Espectro do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$  de 300 a 500 nm:



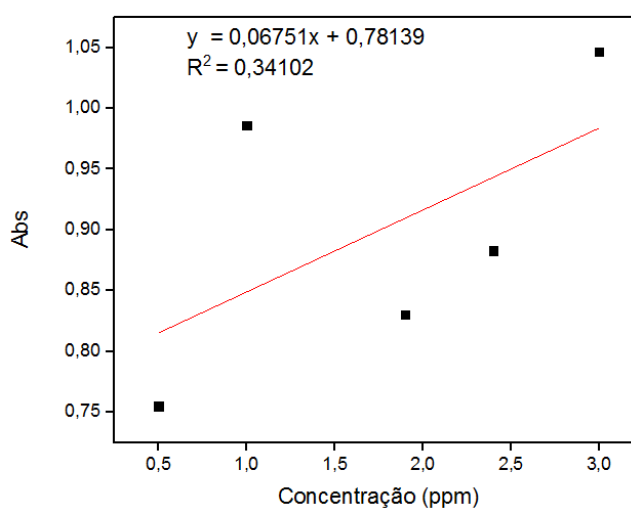
**Fonte:** o autor

Com a varredura é possível concluir que o máximo de absorbância está próximo de 323 nm como encontrado na literatura (PAPPAS; POWELL, 1967). Assim a próxima etapa foi construção da curva de calibração do complexo.

#### 4.2. Construção da curva de calibração:

Como a reação entre mercúrio e iodeto não foi explorada para fins quantitativos, os primeiros estudos foram realizados visando obter as características analíticas da reação, estabelecendo parâmetros essenciais para a determinação de mercúrio. Em um primeiro estudo, uma curva de calibração foi obtida para o comprimento de onda de 323 nm, a faixa linear avaliada foi de 0,5 a 3 ppm de Hg, e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 10.

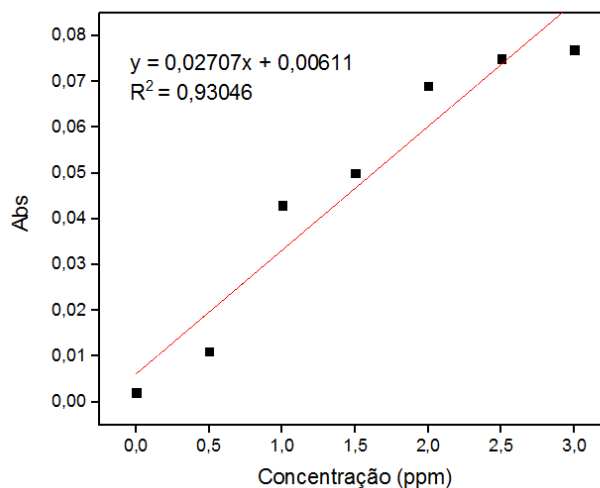
**Figura 10** - Curva de calibração do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$   $\lambda = 323 \text{ nm}$



**Fonte:** o autor

É possível concluir que a reta não teve linearidade que pode ter sido causada por erros operacionais ou pela concentração não ser adequada para o procedimento é necessário repetir o experimento. Por isso, uma nova curva foi obtida e os resultados estão apresentados na Figura 11:

**Figura 11** – Nova curva de calibração do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$   $\lambda = 323 \text{ nm}$



**Fonte:** o autor

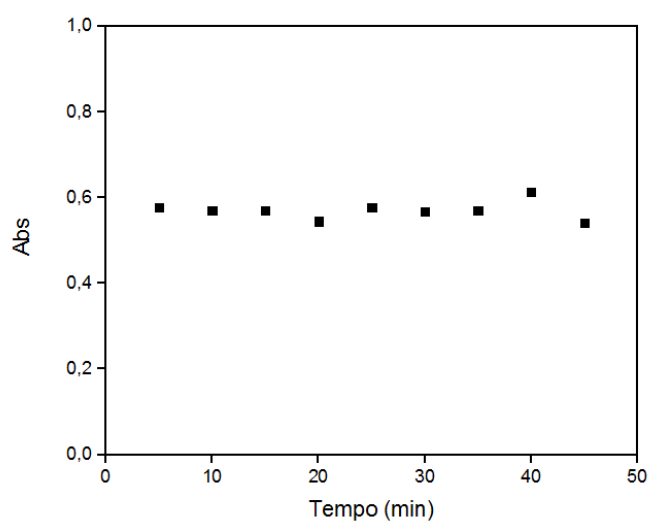
Foi obtido uma melhor linearidade com mais pontos analisados, entretanto os valores de absorbância são muito baixos. E assim foi estudado os parâmetros que podem afetar a reação. Concluiu-se, através da observação do surgimento de uma cor amarelada do complexo após 24 horas, que a reação tem a cinética mais lenta sendo necessário acelerar a reação através do aquecimento.

### 4.3. Avaliação de parâmetros:

#### 4.3.1 Estudo Cinético

Com a conclusão de que a velocidade de reação de complexação entre o mercúrio e o iodeto é lenta, para avaliar o tempo necessário para que a reação atinja o estado de equilíbrio, um estudo cinético foi realizado. Neste estudo, após a adição dos reagentes, a solução contendo o analito foi aquecida a  $100^\circ\text{C}$  e em seguida submetida às medidas de absorbância no comprimento de onda estudado, em intervalos de 5 minutos de aquecimento a  $100^\circ\text{C}$  e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 12.

**Figura 12** - Estudo cinético com tempo de aquecimento a 100 °C:

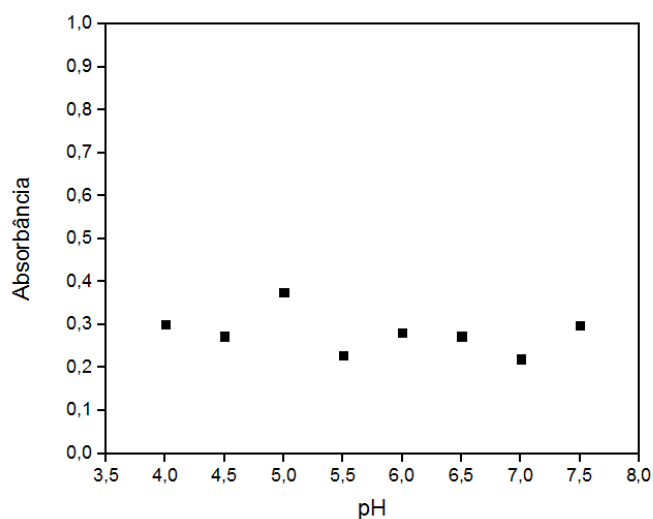


**Fonte:** o autor

Foi possível concluir que após 5 minutos de aquecimento a 100 °C o equilíbrio já é alcançado, não havendo grande diferença de absorbância após muito tempo de aquecimento, este tempo foi fixado para estudos posteriores.

#### 4.3.2. Estudo pH

Reações de complexação são dependentes da acidez do meio, por isso o efeito do pH na reação foi realizado no intervalo de 4 a 7,5 e os resultados estão apresentados na Figura 13.

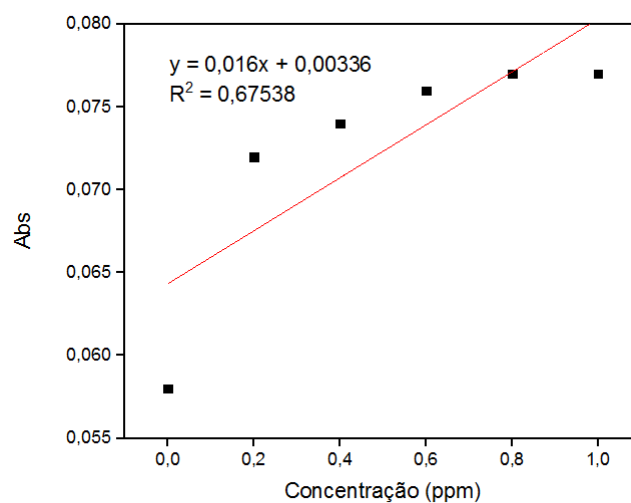
**Figura 13** - Estudo pH na faixa de 4 a 7,5:

**Fonte:** o autor

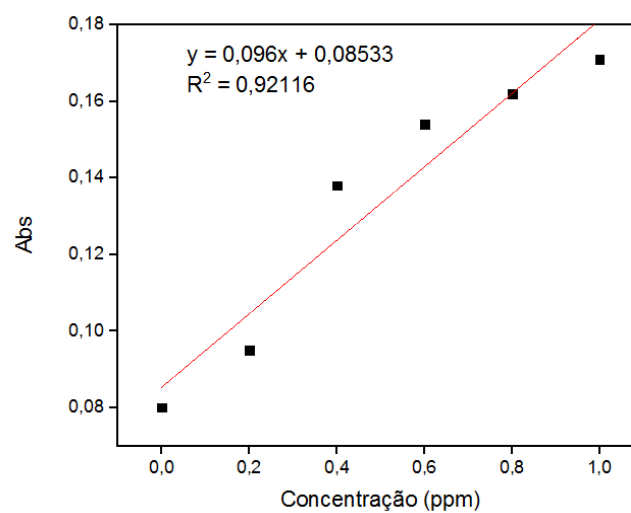
Foi possível concluir que o pH na faixa estudada não teve grande influência na absorbância do complexo. O pH da solução de  $\text{HgI}_4^{2-}$  é 6,02. Sendo assim não é necessário a mudança do pH do meio de reação.

#### **4.4. Construção de curvas de calibração com comprimentos de onda variados:**

Foi feito um estudo comparativo da construção da curva de calibração em outros comprimentos de onda, encontrados na literatura, que são 304, 323 e 334 nm. (PETERSON; LINGAXE; REYXOLDS, 1969). Além disso foi realizado o aquecimento das amostras para acelerar a complexação.

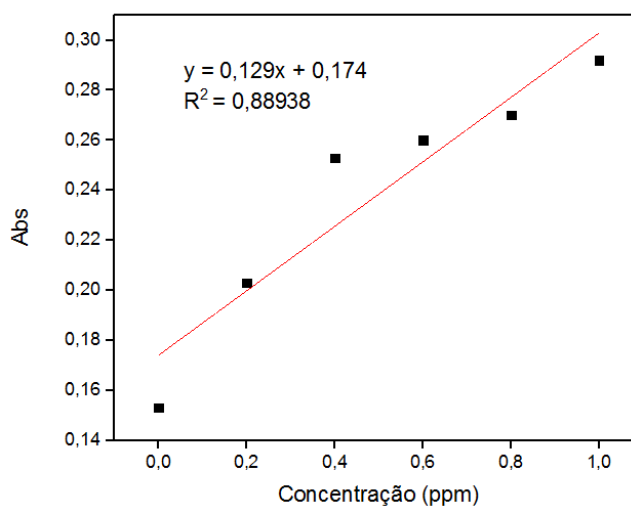
**Figura 14** - Curva de calibração do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$   $\lambda = 304 \text{ nm}$ 

**Fonte:** o autor

**Figura 15** - Curva de calibração do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$   $\lambda = 323 \text{ nm}$ 

**Fonte:** o autor

**Figura 16** - Curva de calibração do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$   $\lambda = 334 \text{ nm}$



**Fonte:** o autor

Através da análise dos gráficos é notável que no comprimento de onda 334 nm teve uma maior absorbância, sendo assim o máximo de absorbância pode estar mais próximo desse comprimento, entretanto no comprimento de onda de 323 nm a curva teve uma linearidade maior.

#### **4.5. Extração de mercúrio:**

Após todos os estudos realizados foi feita uma simulação de como o mercúrio seria extraído da amostra:



**Figura 17** - Simulação do processo de geração de vapor frio

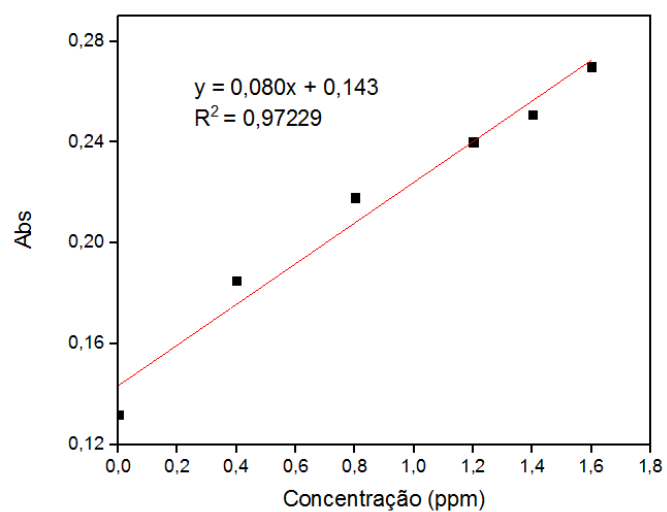


**Fonte:** o autor

#### 4.5.1. Construção da Curva de Calibração

Foi construída uma curva no comprimento de onda de 334nm.

**Figura 18** - Curva de calibração do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$   $\lambda = 334 \text{ nm}$



**Fonte:** o autor

Esta curva teve uma linearidade razoável com o  $R^2 = 0,97229$ . O limite de detecção foi de 0,071 ppm e o limite de quantificação foi de 0,213 ppm. Após a construção da curva foi realizado o experimento para captura de Hg.

#### 4.5.2. Preparo de amostra

Para simular o preparo de amostra foi adicionado em um tubo de ensaio 2 mL de solução de Hg 1ppm, 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado e por último 200  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{NaBH}_4$  (20%). Ao adicionar à solução de borohidreto de sódio, o tubo é tampado e conectado com outro tubo com solução de KI 1  $\text{mol.L}^{-1}$  (Figura 17). O borohidreto reduz o mercúrio que passa para a solução de KI complexando.

A solução com o complexo foi lida no UV-vis e obteve-se o valor de 0,144. Calculando usando a equação da curva  $y = 0,08x + 0,143$ , chegamos ao valor de 0,0125 ppm de mercúrio na solução. O valor foi abaixo do limite de detecção da curva, logo é necessário trabalhar com uma concentração maior. Comparando quanto mercúrio tinha em um tubo e quanto foi absorvido pela solução chegamos à conclusão de que apenas 1,25% foram absorvidos na solução de KI sendo necessário otimizar esse processo para conseguir uma maior captura de Hg. Os fatores determinantes para essa baixa concentração podem ser o escape do Hg no momento de fechar o sistema, ao fato de o boro hidreto de sódio não ser suficiente para reduzir todo mercúrio presente na solução ou a solução de KI não está absorvendo todo o Hg liberado.

#### 4.6. Otimização de parâmetros:

Como na simulação do preparo de amostra apenas 1,25% da quantidade de mercúrio inicial foi absorvido no outro tubo de ensaio foram realizadas uma série de testes para se chegar na otimização dos parâmetros:

#### 4.6.1. Ordem dos reagentes

Primeiramente foi estudado se há influência na ordem dos reagentes, como o borohidreto de sódio deve ser adicionado por último obrigatoriamente foi variado a ordem do ácido nítrico e da solução de mercúrio:

**Tabela 1:** Resultados com adição de ácido nítrico em ordens diferentes na geração de vapor frio

Amostra	Parâmetro	Absorbância
1	HNO <sub>3</sub> antes	0,012
2	HNO <sub>3</sub> depois	0,048

**Fonte:** o autor

É possível notar que a adição de ácido após a adição da solução de mercúrio fez com que mais mercúrio fosse absorvido pela solução de iodeto de potássio.

#### 4.6.2. Influência do volume

Foi realizado um experimento para saber se variando o volume, mas mantendo a quantidade de mercúrio haveria influência na absorção do mercúrio:

**Tabela 2:** Resultados com variação de volume da solução de mercúrio para geração de vapor frio

Amostra	Parâmetro	Absorbância
1	2 mL Hg	0,091
2	10 mL Hg	0,038

**Fonte:** o autor

É possível notar que com o aumento do volume menos foi absorvido que pode ter sido causado por um impedimento estérico.

#### 4.6.3. Influência da concentração de $\text{NaBH}_4$

O volume de boro hidreto de sódio também foi variado para analisar sua influência:

**Tabela 3:** Resultados com a variação de concentração de  $\text{NaBH}_4$  para geração de vapor frio

Amostra	Volume Borohidreto	Absorbância
1	200 $\mu\text{L}$	0,022
2	400 $\mu\text{L}$	0,021
3	600 $\mu\text{L}$	0,022

**Fonte:** o autor

É possível notar que não houve influência significativa ao variar a concentração do reagente, pode ter sido causado pelo fato de 200 microlitros ser suficiente para reagir com todo o mercúrio presente ou a concentração de iodeto de potássio não conseguir absorver todo o metal.

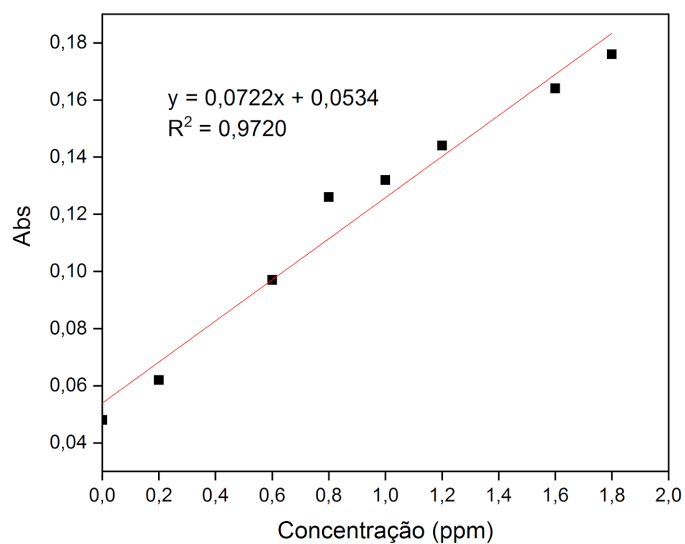
Com a variação de parâmetros foi possível obter algumas informações sobre os parâmetros que afetam a reação. A condição ótima até então encontrada é a adição do ácido nítrico depois, utilizar a concentração já utilizada de boro hidreto e utilizar um volume menor de solução com o metal. Para os próximos experimentos o foco foi em otimizar todas as etapas de construção da curva de calibração.

## 4.7. Testes para a curva de calibração:

### 4.7.1. Aquecimento

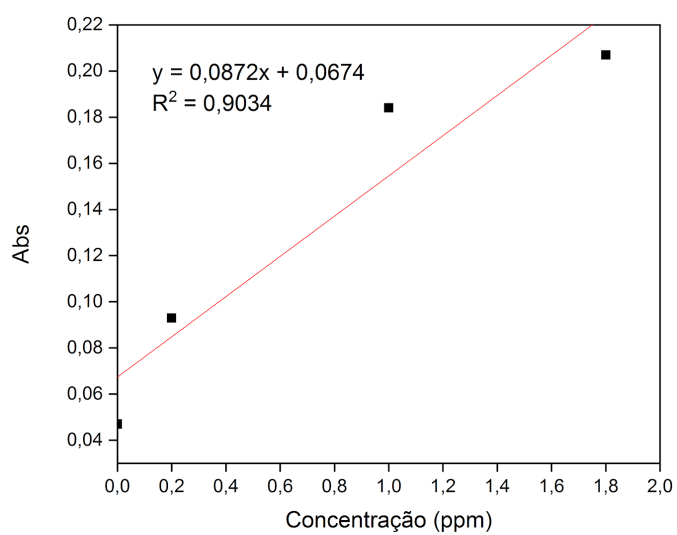
Com o objetivo de melhorar a curva e a absorbância foi realizado alguns testes. O primeiro foi verificar se realmente é necessário o aquecimento da solução para se obter uma curva de calibração mais satisfatória. Foi construída duas curvas uma sem o aquecimento e uma aquecendo:

**Figura 19** - Gráfico sem aquecimento do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$   $\lambda = 334 \text{ nm}$



**Fonte:** o autor

**Figura 20** - Gráfico com aquecimento do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$   $\lambda = 334 \text{ nm}$



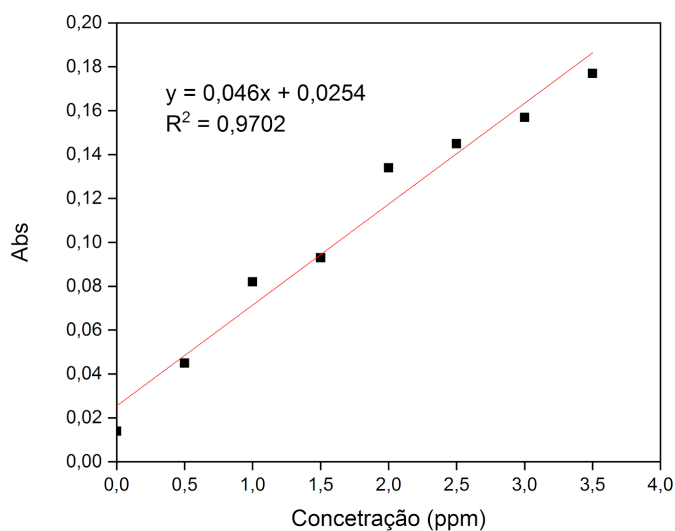
**Fonte:** o autor

É possível notar que a absorvância após aquecido é muito maior logo para a construção da curva é necessário aquecer a solução para que o complexo se forme, atingindo o equilíbrio.

#### 4.7.2. Faixa de pontos maiores

Foi construída uma curva com mais pontos para análise da absorvância e da linearidade no comprimento de onda de 334 nm, com aquecimento:

**Figura 21** - Curva de calibração do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$   $\lambda = 334$  nm



**Fonte:** o autor

A linearidade da curva se manteve, entretanto, a absorvância continua muito baixa.

#### 4.8. Novo espectro:

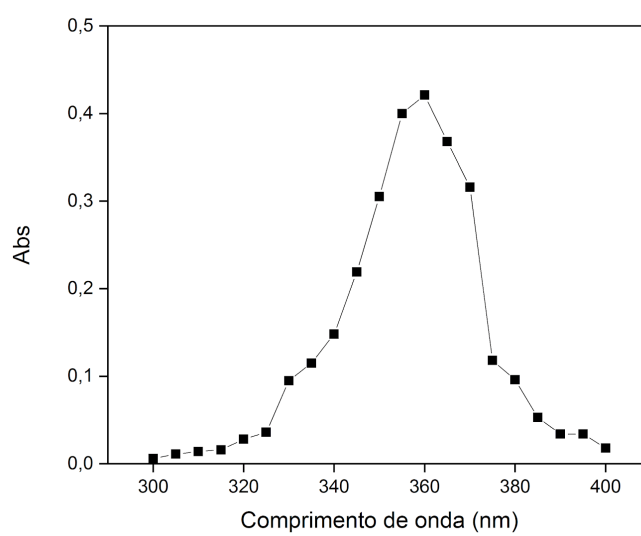
Foi necessário realizar um novo espectro do complexo para se ter certeza se o comprimento de onda de 334 nanômetros era o ideal. O primeiro espectro realizado foi feito em um equipamento diferente do que está sendo feito as leituras. Foi feito então um novo gráfico do espectro do complexo no mesmo equipamento:

**Figura 22** - Equipamento utilizado: Espectrofotômetro UV-Vis, (FEMTO, modelo: 600S)



**Fonte:** o autor

**Figura 23** – Espectro do complexo  $\text{HgI}_4^{2-}$   $\lambda = 300 \text{ nm}$  a  $400 \text{ nm}$



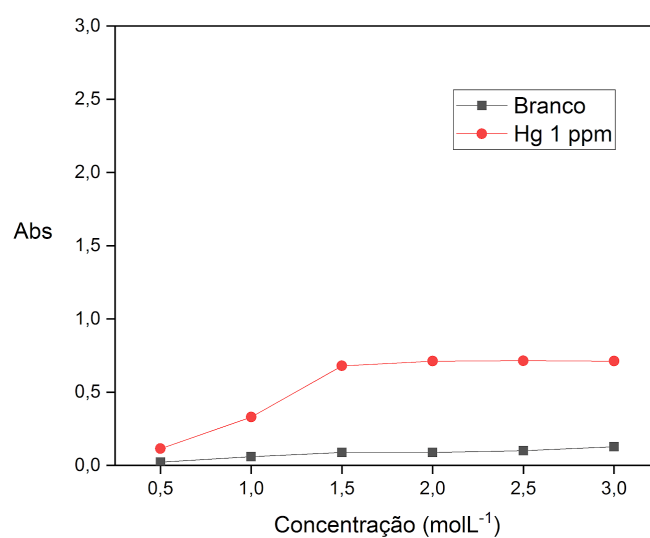
**Fonte:** o autor

Analisando o espectro foi possível notar que o máximo de absorvância está no comprimento de onda de 360 nm.

#### 4.9. Concentração KI:

Até então para a formação do complexo tetraiodomercurato(II) a solução de diluição do mercúrio era uma solução de iodeto de potássio 1 molL<sup>-1</sup>. Para melhorar a formação do complexo novas concentrações desta solução foram estudadas:

**Figura 24** - Influência da concentração do iodeto de potássio na absorvância do complexo HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup>



**Fonte:** o autor

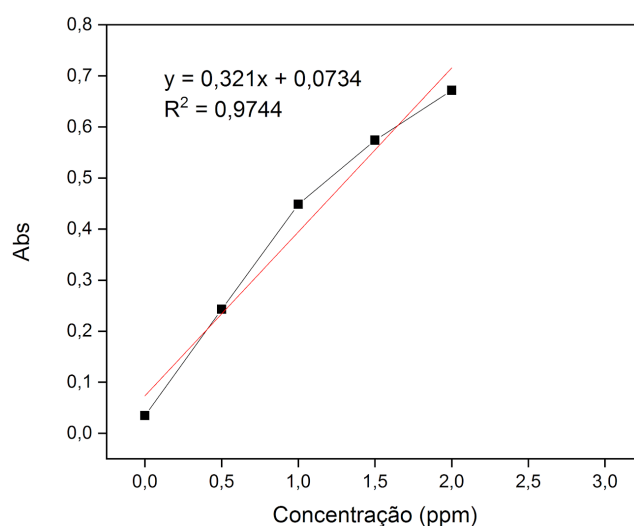
Após a concentração de 2 mol.L<sup>-1</sup> de iodeto de potássio a absorvância se manteve constante o que indica que o ideal para a formação do complexo é esta concentração.



#### 4.10. Nova curva de calibração:

Agora utilizando o comprimento de onda de 360 nm e a concentração de KI 2 mol.L<sup>-1</sup> foi construído uma nova curva:

**Figura 25** – Nova curva de calibração do complexo HgI<sub>4</sub><sup>2-</sup> usando KI 2 mol.L<sup>-1</sup>



**Fonte:** o autor

Com a nova curva de calibração obtemos uma linearidade um pouco melhor e uma absorbância significativamente maior. O limite de detecção obtido nessa curva foi de 0,057 ppm.

#### 4.11. Simulação do preparo de amostra:

Foi realizado a simulação do preparo de amostra (Figura 17) adicionando ao tubo de saída uma solução de KI 2 mol.L<sup>-1</sup> e no tubo de entrada adicionado inicialmente 2 mL de solução de Hg 1 ppm e 10 µL de HNO<sub>3</sub> e após adicionado 200 µL de NaBH<sub>4</sub> fechando imediatamente o frasco. O processo foi realizado três vezes e as amostras foram aquecidas para alcançar o equilíbrio. Após esfriar foi realizado medidas de absorbância a 360 nm:

**Tabela 4:** Resultados de absorvância com a simulação do preparo de amostra

Frasco	Absorvância
1	0,062
2	0,050
3	0,050

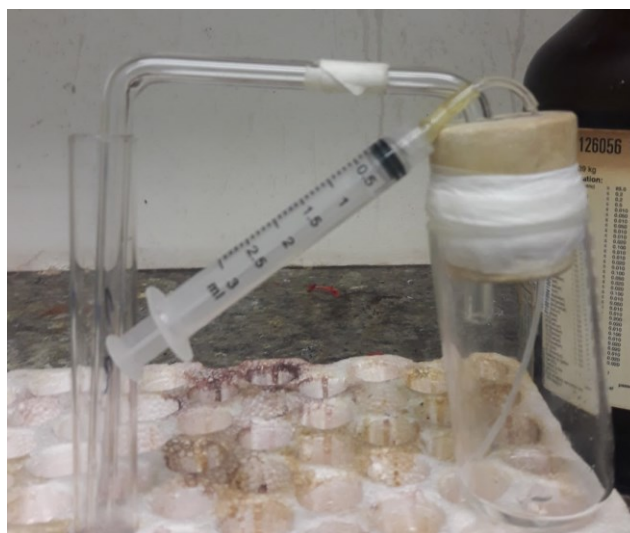
**Fonte:** o autor

A absorvância foi muito abaixo do esperado logo o fechamento manual está fazendo com que haja perda de mercúrio.

#### 4.12. Nova Aparelhagem:

Foi construído uma nova conformação para o preparo de amostra que não seria necessário fechar manualmente os frascos. A adição de boro hidreto de sódio seria feito por uma seringa e o frasco seria vedado com para filme:

**Figura 26** - Nova aparelhagem para geração de vapor frio



**Fonte:** o autor

Com essa nova aparelhagem foi realizado um teste variando a quantidade de reagentes no tubo de reação e foi coletado em um tubo com 2 mL de KI. Após a coleta os testes foram aquecidos para alcançar o equilíbrio, resfriados e a absorvância foi medida:

**Tabela 5:** Resultados de absorvâncias da nova aparelhagem variando reagentes para geração de vapor frio

Amostra	Reagentes	Absorvância
1	1 mL Hg 1ppm 10 $\mu$ L HNO <sub>3</sub> 200 $\mu$ L NaBH <sub>4</sub>	0,038
2	2 mL Hg 1ppm 10 $\mu$ L HNO <sub>3</sub> 2 mL NaBH <sub>4</sub>	0,015
3	2 mL Hg 1 ppm 20 $\mu$ L HNO <sub>3</sub> 2 mL NaBH <sub>4</sub>	0,019

**Fonte:** o autor

A absorvância continuou abaixo do esperado, a causa pode ser a vedação ainda estar ruim. O tubo com volume menor de solução com mercúrio teve absorvância maior. O teste foi repetido com vedação melhor e variação no volume de solução de KI 2 mol.L<sup>-1</sup>.

**Tabela 6:** Resultados de absorvância com melhor vedação do sistema de geração de vapor frio

Amostra	Reagentes	Absorvância
1 (5 mL KI)	2 mL Hg 1ppm	0,020
	10 µL HNO <sub>3</sub>	
	2 mL NaBH <sub>4</sub>	
2 (1 mL KI)	2 mL Hg 1ppm	0,138
	10 µL HNO <sub>3</sub>	
	2 mL NaBH <sub>4</sub>	
3 (5 mL KI)	2 mL Hg 20 ppm	0,040
	20 µL HNO <sub>3</sub>	
	2 mL NaBH <sub>4</sub>	

**Fonte:** o autor

Apenas a amostra 2 teve absorvância maior, mas ainda sim abaixo do esperado. Mais um teste foi realizado com vedação maior:

2 mL Hg 1ppm

10 µL HNO<sub>3</sub> ⇒ 2 mL KI 2M

2 mL NaBH<sub>4</sub>

**Tabela 7** – Resultados de absorvância do teste em triplicata da melhor simulação do sistema de geração de vapor frio

Amostra	Absorvância
1	0,029
2	0,116
3	0,105

**Fonte:** o autor

Nas amostras 2 e 3 a vedação estava melhor, mas ainda assim a absorvância está abaixo do esperado, um sistema de rosquear como garrafas PET pode ser indicado para melhorar a vedação. Além disso são necessários mais testes para melhorar o processo de complexação. Ou então otimizar os parâmetros levando em conta essas perdas. A solução de KI pode não estar absorvendo o mercúrio da maneira adequada, sendo necessário um estudo da solução de captura, como por exemplo utilizar solução de HCl para a captura de Hg e após complexar com a solução KI  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### **4.13. Digestão da Amostra:**

Foi realizado um estudo para avaliar a melhor forma da digestão das amostras de peixes do Grupo de Análise e Pesquisa em Espectrometria (GAPE) para fazer a análise de Hg. Para isso foi necessário preparar diferentes amostras para que fosse escolhida a melhor forma de digestão. Para avaliar a digestão foi realizado análise de metais mais simples por FAAS, já que a análise de Hg por CV AAS é mais complexa. As condições escolhidas para cada preparo estão dispostas em ordem cronológica neste tópico.

Para o preparo de amostras foi pesado aproximadamente 0,05 g do material e adicionado em três tubos de ensaio. No tubo de ensaio 1 foram adicionados 1,0 mL de  $\text{HNO}_3$  e 1,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No tubo de ensaio 2 foram adicionados 1,0 mL de  $\text{HNO}_3$  e 1,0 mL de HCl. No tubo de ensaio 3 foram adicionados 2,0 mL de  $\text{HNO}_3$ . Estes procedimentos foram realizados em duplicata. Todos os 6 tubos ficaram por 30 min em banho de ultrassom e após este tempo cada amostra foi filtrada por gravidade em papel de filtro e lavados até completar 15,0 mL de água destilada em tubos de centrifugação. As amostras foram então analisadas e comparadas.

**Tabela 8:** Dados do primeiro preparo de amostras com variação de volume dos oxidantes

Amostra	Massa (g)	Tempo (min)	HNO <sub>3</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	HCl (mL)	Volume (mL)
1	0,0568	30	1,0	1,0	–	15
2	0,0584	30	1,0	–	1	15
3	0,0598	30	2,0	–	–	15
4	0,0579	30	1,0		1	15
5	0,0512	30	1,0	1,0	–	15
6	0,0055	30	2,0	–	–	15

**Fonte:** o autor

A amostras com ácido nítrico e peróxido apresentaram melhores resultados. Foi realizado, então, um novo preparo de amostra para comparação foi pesado aproximadamente 0,0500 g do material e adicionado em três tubos de ensaio. Em um tubo de ensaio foram adicionados 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Em outro tubo de ensaio foram adicionados 2,0 mL de HNO<sub>3</sub>. O procedimento foi em quadruplicata. Todos os 12 tubos ficaram por 30 minutos em banho de ultrassom e após este tempo cada amostra foi filtrada por gravidade em papel de filtro e lavados até completar 10,0 mL de água destilada em tubos de centrifugação e analisadas.

**Tabela 9:** Dados do segundo preparo de amostras com variação de volume dos oxidantes

Amostra	Massa (g)	Tempo (min)	HNO <sub>3</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	HCl (mL)	Volume (mL)
1	0,0585	30	1,0	1,0	-	10
2	0,0584	30	-	1,0	1,0	10
3	0,0580	30	2,0	-	-	10
4	0,0582	30	1,0	1,0	-	10
5	0,0533	30	1,0	1,0	-	10
6	0,0572	30	-	1,0	1,0	10
7	0,0508	30	2,0	-	-	10
8	0,0545	30	-	1,0	1,0	10
9	0,0545	30	2,0	-	-	10
10	0,0552	30	-	1,0	1,0	10
11	0,0516	30	1,0	1,0	-	10
12	0,0568	30	2,0	-	-	10

**Fonte:** o autor

Após esse procedimento preparou-se as amostras com a massa de 0,0500 g e de 0,1000 g do material em tempos de 15 e 30 minutos no ultrassom, para ver a influência da massa e do tempo em banho. Foi utilizado apenas o ácido nítrico por ter obtido melhores resultados em comparação com as outras condições na digestão da amostra, mantendo seu volume de 2 mL. Manteve-se o restante do procedimento. Foram realizados 04 tipos amostra sendo cada uma delas em quadruplicata.

**Tabela 10:** Dados do terceiro preparo de amostras com variação do tempo de banho ultrassônico e da massa do analito

Amostra	Massa (g)	Tempo (min)	HNO <sub>3</sub> (mL)	Volume (mL)
1	0,0532	30	2	10
2	0,1016	30	2	10
3	0,0512	15	2	10
4	0,1055	15	2	10
5	0,0515	30	2	10
6	0,1044	30	2	10
7	0,0555	15	2	10
8	0,1020	15	2	10
9	0,0587	30	2	10
10	0,1031	30	2	10
11	0,0528	15	2	10
12	0,1041	15	2	10
13	0,0522	30	2	10
14	0,1003	30	2	10
15	0,0524	15	2	10
16	0,1013	15	2	10

**Fonte:** o autor

Após a leitura das amostras do último preparo, algumas amostras apresentaram resultados piores que os outros. A partir de suas condições, 100 mg, 15 min, 2 mL de HNO<sub>3</sub> e volume de 10 mL, foram preparadas novas amostras tomando cuidado para que a massa de atum estivesse devidamente macerada e que os tubos de ensaio estivessem no centro do ultrassom, para melhor digestão. O procedimento de preparo seguiu sendo o mesmo.

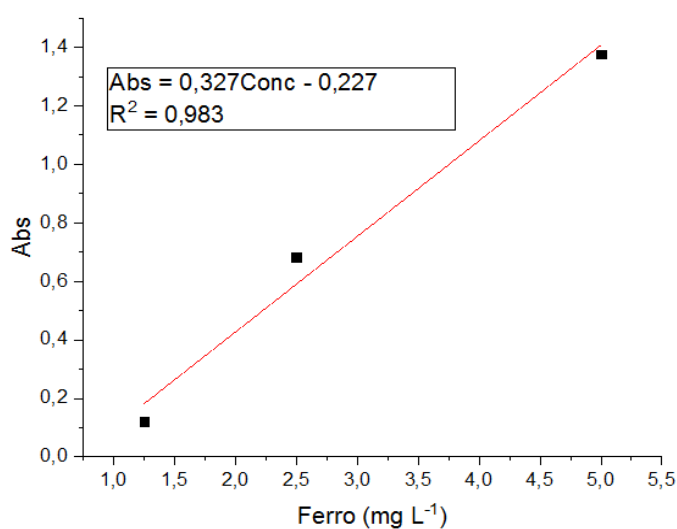


**Tabela 11:** Dados quarto preparo de amostra com os parâmetros otimizados

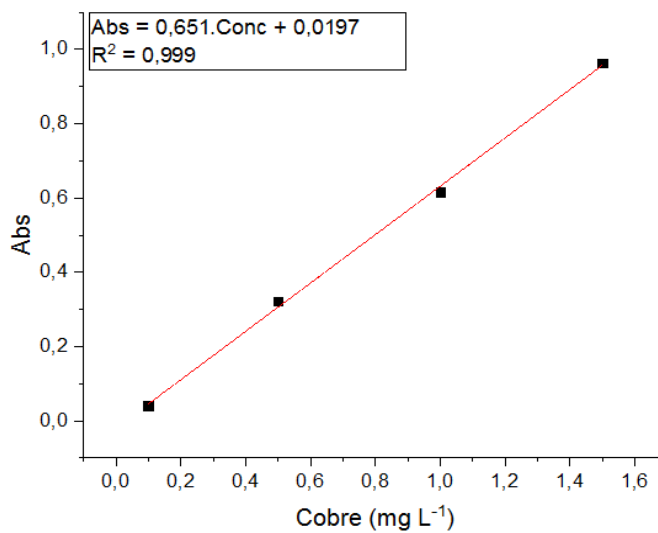
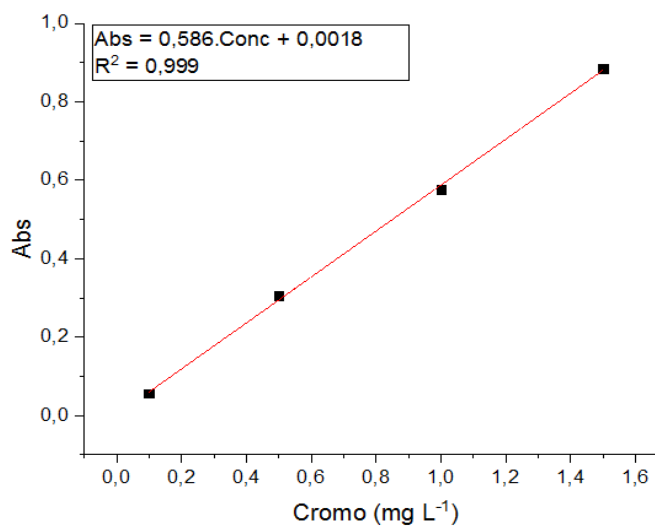
Amostra	Massa (g)	Tempo (min)	HNO <sub>3</sub> (mL)	Volume (mL)
1	0,1008	15	2	10
2	0,1106	15	2	10
3	0,1009	15	2	10
4	0,1100	15	2	10
5	0,1018	15	2	10
6	0,1041	15	2	10
7	0,1028	15	2	10
8	0,1028	15	2	10
9	0,1043	15	2	10

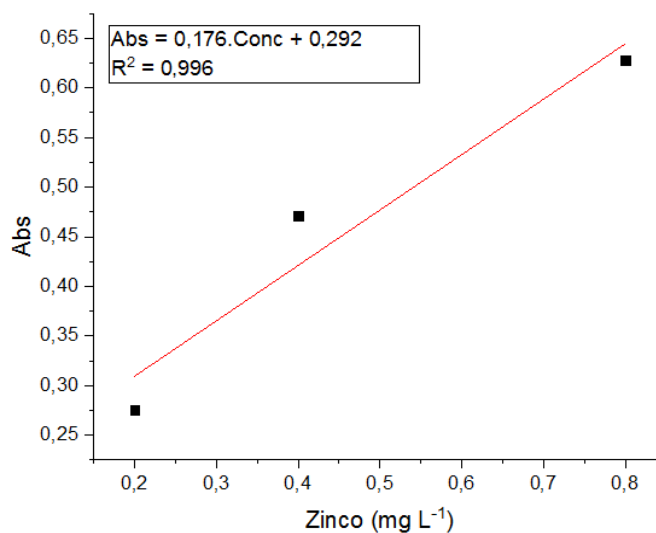
**Fonte:** o autor

Após os preparos de amostra foram realizados a leitura das amostras para os seguintes metais: ferro, zinco, cádmio, cobre, cromo e chumbo. Obtendo as seguintes curvas de calibração:

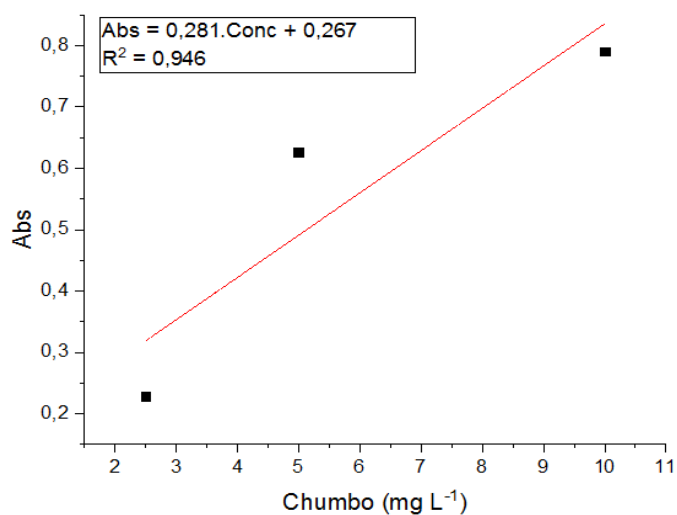
**Figura 27:** Curva de calibração para determinação do ferro na amostra

**Fonte:** o autor

**Figura 28:** Curva de calibração para determinação do cobre na amostra**Fonte:** o autor**Figura 29:** Curva de calibração para determinação do cromo na amostra**Fonte:** o autor

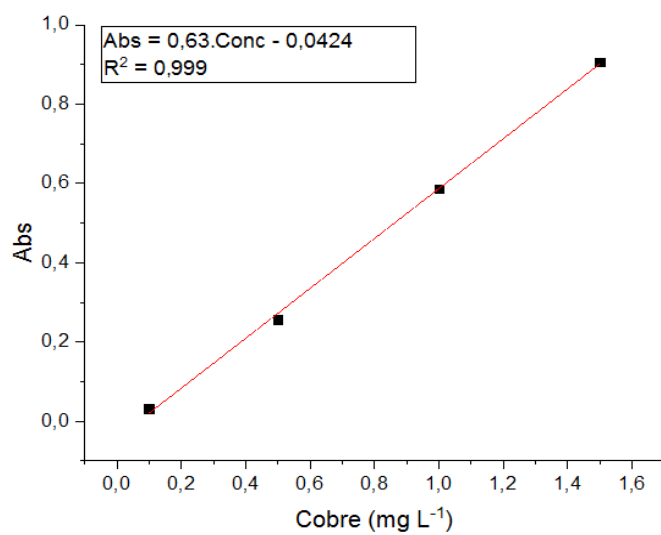
**Figura 30:** Curva de calibração para determinação do zinco na amostra

**Fonte:** o autor

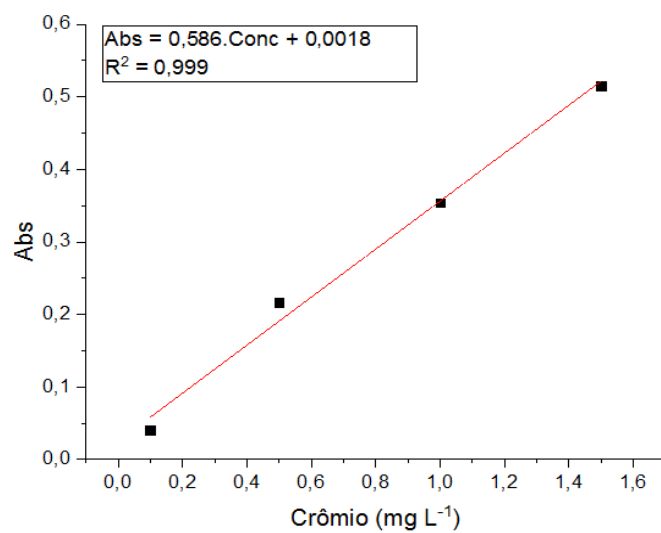
**Figura 31:** Curva de calibração para determinação do chumbo na amostra

**Fonte:** o autor

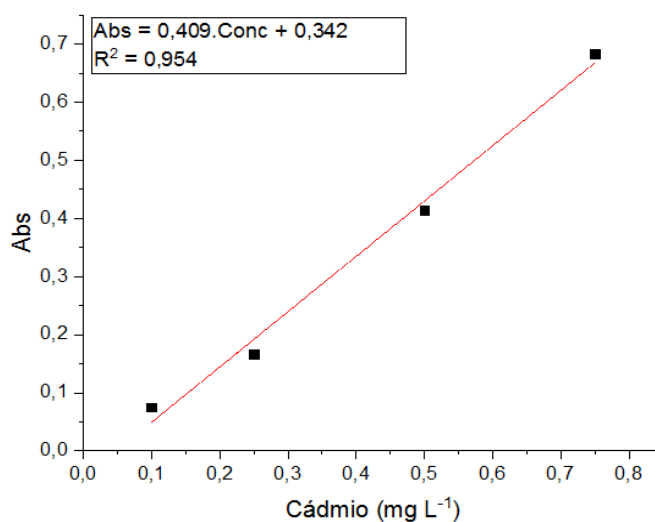
A solubilização com apenas o HNO<sub>3</sub> se mostrou mais favorável, visto que nesta condição se obtinham os maiores valores de absorvância para cobre, cádmio e cromo. Os outros metais ou apresentaram valores negativos ou valores de absorvância menores que o limite de detecção do equipamento. Portanto, tendo a escolha do ácido para melhor análise foi feito o preparo de amostra obtendo as seguintes curvas de calibrações:

**Figura 32:** Curva de calibração para determinação do cobre na amostra

Fonte: o autor

**Figura 33:** Curva de calibração para determinação do cromo na amostra

Fonte: o autor

**Figura 34:** Curva de calibração para determinação do cádmio na amostra

**Fonte:** o autor

O único metal que apresentou um valor de absorbância acima do limite de detecção foi o cobre. Além disso, o tempo de 15 minutos utilizando a massa de 0,10 gramas se mostrou mais favorável, visto que nesta condição se obtinham os maiores valores de absorbância, pois ao deixar as amostras mais próximas da região de maior intensidade no digestor ultrassônico, estas se diferenciavam das demais em valores de absorbância.

Com os parâmetros otimizados como a massa da amostra, o ácido utilizado para a digestão e o tempo, foi realizado um outro preparo de amostra para a análise do cobre devido ser o metal que apresentou bons valores de absorbância e para o ferro, um metal que até então não havia sido explorado nas análises. Com isso, foi lida a amostra para o ferro e o cobre:

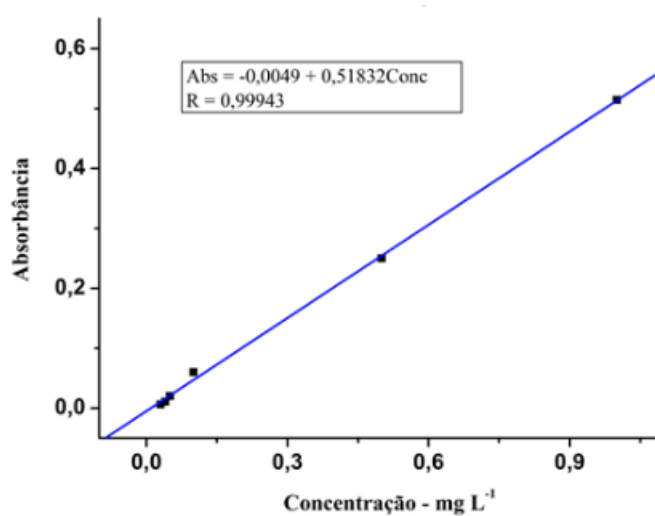
**Tabela 12:** Valores de absorvâncias e concentrações para a construção da curva de calibração do cobre.

Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Absorbância lida	Absorbância real
0,03	0,091	0,0061
0,04	0,0140	0,0110
0,05	0,0232	0,0202
0,10	0,0631	0,0601
0,50	0,2532	0,2502
1,00	0,5175	0,5145

**Fonte:** o autor

A absorvância lida refere-se ao valor que o equipamento espectrômetro de chama mediu na análise e a absorvância real refere-se ao valor medido descontando a absorvância da água igual a 0,0030.

**Figura 35:** Curva de calibração para determinação do cobre na amostra



**Fonte:** o autor

Foi obtido a equação de reta igual a  $y = -0,0049 + 0,51832x$  com um valor de  $R^2$  igual a 0,999.

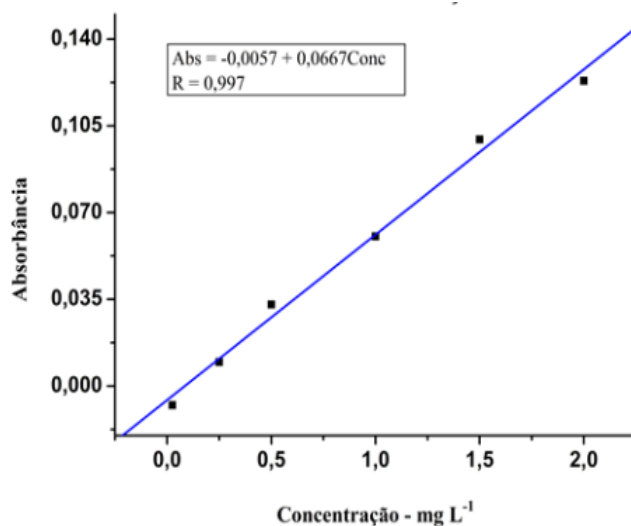
**Tabela 13:** Valores de absorvâncias e concentrações para a construção da curva de calibração do ferro.

Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Absorvância lida	Absorvância real
0,025	0,0021	-0,0077
0,25	0,0195	0,0097
0,5	0,0427	0,0329
1,0	0,0702	0,0604
1,5	0,1093	0,0995
2,0	0,1330	0,1232

**Fonte:** o autor

A absorvância lida refere-se ao valor medido pelo equipamento usado para a análise e a absorvância real refere-se ao valor medido descontando a absorvância da água igual a 0,0098.

**Figura 36:** Curva de calibração para determinação do ferro na amostra



**Fonte:** o autor

Foi obtido a equação de reta igual a  $y = -0,0057 + 0,0667x$  com um valor de  $R^2$  igual a 0,997.

Para o cobre, foi lida a amostra pelo espectrômetro de chama o qual foi obtido os valores de absorbância lida como mostra na tabela 15, a seguir. Porém, devido a amostra ter sido digerida em ácido nítrico, foi medido o branco ou mistura do ácido nítrico usado para a digestão mais a água destilada utilizada para completar a solução para 10 mL e descontado no valor lido obtendo a absorbância real. A absorbância do branco deu igual a 0,0043.



**Tabela 14:** Valores de absorvâncias lida pelo equipamento, absorvância ao descontar o branco e a concentração obtida.

Amostra	Absorvância lida	Absorvância real	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
1	0,0093	0,0050	0,0191
2	0,0056	0,0013	0,0120
3	0,0063	0,0020	0,0133
4	0,0116	0,0073	0,0235
5	0,0055	0,0012	0,0118
6	0,0034	-	-
7	0,0105	0,0062	0,0214
8	0,0135	0,0060	0,0210
9	0,0103	0,0092	0,0272

**Fonte:** o autor

O cálculo da concentração na tabela foi realizado usando a equação da reta obtida pela curva de calibração para o cobre e o valor de absorvância real (y) para achar a concentração correspondida (x). Depois de determinar a concentração, foi calculado a quantidade de massa da amostra em 10 mL (o volume final após a digestão da amostra mais a água adicionada para a diluição) e determinado o teor da massa encontrada sobre a massa pesada.

**Tabela 15:** Valores da quantidade do metal na amostra analisada em relação massa/massa (%).

Amostra	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Teor de cobre na amostra (10 <sup>-4</sup> %)
1	0,0191	1,89
2	0,0120	1,08
3	0,0133	1,32
4	0,0235	2,14
5	0,0118	1,16
6	-	-
7	0,0214	2,08
8	0,0210	2,04
9	0,0272	2,61

**Fonte:** o autor

Para o ferro, foi lida a amostra pelo espectrômetro de chama o qual foi obtido os valores de absorvância lida. Contudo, devido a amostra ter sido digerida em ácido nítrico, foi medido o branco ou mistura do ácido nítrico usado para a digestão mais a água destilada utilizada para completar a solução para 10 mL e descontado no valor lido obtendo a absorvância real. A absorvância do branco deu igual a 0,0033.

**Tabela 16:** Valores de absorvâncias lida pelo equipamento, absorvância ao descontar o branco e a concentração obtida.

Amostra	Absorvância lida	Absorvância real	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
1	0,0345	0,0312	0,5524
2	0,0329	0,0296	0,5284
3	0,0273	0,024	0,4446
4	0,0376	0,0343	0,5989
5	0,0212	0,0179	0,3531
6	0,0307	0,0274	0,4954
7	0,0324	0,0291	0,5209
8	0,0447	0,0414	0,7053
9	-	-	-

**Fonte:** o autor

O cálculo da concentração na tabela foi realizado usando a equação da reta obtida pela curva de calibração para o ferro e o valor de absorvância real (y) para achar a concentração correspondida (x). Depois de determinar a concentração, foi calculado a quantidade de massa da amostra em 10 mL e determinado o teor da massa encontrada sobre a massa pesada apresentada na tabela 18.

**Tabela 17:** Valores da quantidade do metal na amostra analisada em relação massa/massa (%).

Amostra	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Teor de ferro na amostra (10 <sup>-3</sup> %)
1	0,5524	5,48
2	0,5284	4,77
3	0,446	4,41
4	0,5989	5,44
5	0,3531	3,47
6	0,4954	4,76
7	0,5209	5,07
8	0,7053	6,86
9	-	-

**Fonte:** o autor

Assim foi possível inferir que para o preparo de amostra do tecido de peixe é necessário utilizar o ácido nítrico, o tempo de 15 minutos em banho ultrassônico e a massa de 0,10 gramas para se obter a melhor disponibilidade dos elementos de interesse para análise.

## 5. CONCLUSÃO

Com os resultados até agora obtidos é possível concluir que o procedimento para determinação de Hg, utilizando a complexação com KI e a leitura realizada no UV-vis, tem grande potencial para ser um método alternativo de análise. Esse método seria mais barato e simples de ser implementado.

Com a curva bem definida agora são apenas necessários testes com amostras reais digeridas com a metodologia que desenvolvemos para se obter uma certeza da eficiência do método. A maior parte dos parâmetros já foram otimizados e o preparo de amostra apresenta resultados satisfatório na captação do mercúrio. O desafio principal é a montagem de uma aparelhagem que torne a reação e complexação de mercúrio viável após sua redução com borohidreto de sódio.

## 6. ETAPAS FUTURAS

O maior desafio para completar os processos é a captação do mercúrio para complexação com KI. Utilizando uma nova aparelhagem com melhor vedação, como em garrafas PET, e utilizando ácido clorídrico para capturar o vapor de Hg para posterior complexação com KI conseguiríamos analisar o complexo no UV.

Conseguindo realizar o procedimento completo com o máximo de exatidão e precisão possíveis, é necessário realizar a comparação com outros métodos já estabelecidos na literatura como a Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e/ou geração de vapor frio de mercúrio.

Com os resultados deste projeto o próximo projeto a ser realizado será o desenvolvimento de um fotômetro controlado por smartphone para determinação do mercúrio em amostras de peixe. Com a construção deste dispositivo será possível obter-se um equipamento portátil, de baixo custo e com possibilidade de ser controlado remotamente à distância, conectando-se à uma rede Wi-Fi, ou via bluetooth. Em ambos os casos será possível controlar o equipamento através de um smartphone, conferindo maior portabilidade e facilidade de controle do dispositivo.

Completando todas essas etapas teríamos construído um equipamento e metodologia que facilitaria a análise e quantificação de mercúrio não só em amostras biológicas, mas com potencial de ser utilizado em outros meios. Facilitando assim a rápida identificação de poluições desse metal tóxico e a rápida resposta para conter os danos do contaminante no meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do mercúrio**. São Carlos: RiMa, 2003. São Paulo: InterTox, 2003.
- BALDI, F. **Microbial transformation of mercury species and their importance in the biogeochemical cycle of mercury**. *Metal ions in biological systems*, v. 34, p. 213-257, 1997.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. **O comportamento do metilmercúrio (MetilHg) no ambiente**. *Química Nova*, v. 27 n.º. 4, p. 593-600, 2004.
- CAPPON, Chris J.; SMITH, CRISPIN J. **Gas-chromatographic determination of inorganic mercury and organomercurials in biological materials**. *Analytical Chemistry*, v. 49, n. 3, p. 365-369, 1977.
- CLAYTON, G. D.; CLAYTON, F. E. (Eds). **Patty's industrial hygiene and toxicology: Volumes 2A, 2B, 2C. Toxicology**. 3. ed. New York: John Wiley e Sons, 1981-1982. 1780p
- DIX, H. M. **Environmental pollution (atmosphere, land. Wáter and noise)**. Chichester, New York, Brisbane, Toronto: John Wiley e Sons, 1981, p. 173-175.
- EBRAHIMPOUR, M.; MUSGRIFAH, I. **"Heavy metal concentrations (Cd, Cu and Pb) in five aquatic plant species in Tasik Chini, Malaysia"**. *Environ Geol*. v. 54, p. 689–698.2008;
- FABRE, R.; TRUHAUT, R. **Précis de Toxicologie**. Paris: Societé d'Édition d'enseignement supérieur, 1971. Tradução: Toxicologia. Lisboa: Fundação Clouste Gulbenkian. S/. p. 738-768.
- FDA, FEDERAL DRUG ADMINISTRATION, **Mercury Levels in Commercial Fish and Shellfish (1990-2012)** disponível em <<https://www.fda.gov/food/metals-and-your-food/mercury-levels-commercial-fish-and-shellfish-1990-2012>> acessado em julho de 2022.
- FOOD & AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO) and World Health Organization (WHO), **Joint FAO/WHO, Expert Committee on Food Additives**, June 2003.

HANSEN, J. C.; DANSCHER, G. **Organic mercury: na environmental threat to the health of dietary-exposed societies?** Rev. Environ. Health., v. 12, n. 2, p. 107-116, 1997.

HURSH, J. B. et al. **Prediction of kidney mercury content by isotope techniques.** Kidney international, v. 27, n. 6, p. 898-907, 1985.

JONASSON, I. R.; BOYLER, R.W. **Effects of mercury in the Canadian environment.** Bull. Can. Int. Min. Metal, v. 65, p. 32-39, 1972.

KNIGHT, A. L. Mercury and its compounds. In: ZENZ, C. (Ed.). **Occupational medicine: principles and practical applications.** Chicago: Year Book Med. Pub., 1975. p. 668-677.

KORRINGA, P.; HAGEL, P. **Mercury pollution: a local problem. In: Problems of the contamination of man and his environment by mercury and cadmium.** Luxembourg: Commission of the European Communities, 1974. p. 279-293.

KRUG, F. J.; PIOVEZANI, F. R. R. **"Preparo de Amostras: Para análise elementar. [S.l.]: SBQ"**, 2016.

LEOPOLD, K., FOULKES, M., WORSFOLD, P., **Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters—A review,** Analytica Chimica Acta, 663 (210), pp. 127-138. 2010.

MASON, R. P.; LAPORTE, J.-M.; ANDRES, S. **Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish.** Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 38, n. 3, p. 283-297, 2000.

MAC. MAXIMUM ALLOWABLE CONCENTRATIONS COMMITTEE. **Maximum allowable concentrations of mercury compounds. Reporto of an internacional committee.** Arch. Environ. Health, v. 19, p. 891-905, 1969.

MAILMAN, R. B. Heavy metals In: GUTHRIE, F. E.; PERRY, J. J. (Eds.). **Introduction to environmental toxicology.** New York: Oxford, Elsevier, North Holland, Inc., 1980. p

MEDEIROS, F.. **"PeixeBR foca no consumidor para aumentar consumo de peixe cultivado"**. Disponível em: <<http://seafoodbrasil.com.br/semana-peixe-2018-peixebr-foca->



consumidor-para-aumentar-consumo-de-peixe-cultivado/>. Acesso em 14 de dezembro de 2018;

NOAA. **Contaminants in aquatic habitats at hazardous waste sites: Mercury**. Technical memorandum NOS ORCA 100. n. December, 1996.

NORTH CAROLINA DIVISION OF POLLUTION PREVENTION AND ENVIRONMENTAL ASSISTANCE (DPPEA). **Mercury**. Disponível em <<https://deq.nc.gov/about/divisions/water-resources/planning/modeling-assessment/special-studies/mercury-tmdl>> Acesso em 02 de agosto 2022

ODA, C.E., INGLE, J.D., **Speciation of mercury with cold vapor atomic absorption spectrometry by selective reduction**, Analytical Chemistry, 53 (1981), pp. 2305-2309.

OMS – Organização Mundial da Saúde. **Mercúrio**. (Critérios de saúde ambiental, n. 1). Genebra, OMS, 1978. 148 P.

PAPPAS, A.J., POWELL, H.B., **Spectrophotometric determination of mercury(II) in aqueous potassium iodide media**, Analytical Chemistry, 39 (1967), pp. 579-581.

PEIXE BR disponível em <<http://www.peixebr.com.br/noticias-2/>>, acessado em abril de 2018.

PETERSON J., LINGAXE P., REYXOLDS L., **The Formation Constants of Triiodo-and Tetraiodomercurate(II) Ions in Dimethyl Sulfoxide**, Contribution from the Department Of Chemistry, University Of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, **Inorganic Chemistry** Vol. 9, No. 3, March (1970), pp. 680-682

QUEIROZ, I. R. **Determinação do metilmercúrio em peixes de região de garimpo**. 1995. 109f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

RYABOSHAPKO, A. et al. **Intercomparison study of numerical models for long-range atmospheric transport of Mercury: stage I. comparison of Chemical modules for Mercury transformations in a cloud/fog environment**. MSC-E Technical Report, Moscou, n. 2, mai 2001

SANEMASA, I., **The solubility of elemental mercury vapor in water**, Bulletin of the chemical society of japan, 48 (1975) pp. 1795-1798.

SCHAAF, William L. **Respiration in Plants**. School Science and Mathematics, v. 15, n. 9, p. 832–833, 1915.

SHAL, A. Q., KAZI, T., ARAIN, M.B., BAIG, J.A., AFRIDI, H.I., JAMAL, M. K., JALBANI, N., KANDHRO, G.A., **Optimization of ultrasonic-assisted acid extraction of mercury in muscle tissues of fishes using multivariate strategy**, Journal of AOAC International, 92 (2009), pp. 1580-1586.

SHRIVASTAVA, P.; SAXENA, A.; SWARUP, A. "**Heavy metal pollution in a sewage-fed lake of Bhopal, (M. P.) India.**" *Lakes & Reservoirs: Research and Management* v.8, p. 1–4. 2003;

SIMON SEN, D. G. **Determination of mercury in biologic materials**. American Journal of Clinical Pathology, v. 23, n. 8, p. 789-797, 1953.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Principles of instrumental analysis**. Cengage learning, 2017.

STEIN, E.D., COHEN, Y., WINER, A.M., **Environmental distribution and transformation of mercury compounds**, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 26 (1996), pp. 1-43.

SZAKACS, O.; LASZTITY, A.; HORVATH, ZS. "**Breakdown of organic mercury compounds by hydro-chloric acid-permanganate or bromine monochloridesolution for the determination of mercury by cold-vapour atomic absorption spectrometry**" *Analytica Chimica Acta*, 121 (1980) 214-224 Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed in The Netherlands

UNEP CHEMICALS. **Current exposure and impacts of mercury on human health. Global mercury assessment**. Switzerland: UNEP 2002, cap. 4. Disponível em: <<https://www.unep.org/explore-topics/chemicals-waste/what-we-do/mercury/global-mercury-assessment>> Acesso em: 02 de agosto de 2022.

VIRGA, R.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. "**Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis**". *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 27(4): 779-785, out.-dez. 2007;

VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. "**Prediction of the bioaccumulation of persistent organic pollutants in aquatic food webs**". *Chemosphere* 48: 645-651. 2002.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Methylmercury**. Geneva, 1990. Environmental Health Criteria 101. 144p. WORLD HEALTH ORGANIZATION disponível em <<http://www.who.int/bulletin/volumes/92/4/12-116152/en/>>, acessado em abril de 2018.